ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 25 JUILLET 1955.

PRÉSIDENCE DE M. ARMAND DE GRAMONT.



MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** annonce le décès, survenu à Sceaux (Seine), le 24 juillet, de M. **Emmanuel de Martonne**, Membre de la Section de Géographie et Navigation. Il invite l'Académie à se recueillir en silence pendant quelques instants, en signe de deuil.

L'allocution nécrologique d'usage sera lue en l'une des prochaines séances par M. **Donatien Cot**.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE. — *Ondes régulières et ondes à région singulière en Mécanique ondulatoire*. Note de M. **Louis de Broglie**.

Généralisant une démonstration donnée l'an dernier, l'auteur indique une démonstration du théorème du guidage en théorie de la double solution qui s'appuie uniquement sur l'équation de continuité. Il montre l'importance que peut présenter l'image ainsi obtenue pour l'interprétation de la Mécanique ondulatoire.

Dans une Note antérieure [1], nous avons donné, dans le cas de l'équation de Klein-Gordon, une démonstration de la formule du guidage faisant uniquement intervenir la méthode générale d'intégration des équations aux dérivées partielles linéaires du premier ordre. Nous allons donner à cette démonstration une forme plus générale qui, partant directement de la notion de lignes de courant et de l'équation de continuité, est applicable à toutes les équations d'ondes que l'on rencontre en Mécanique ondulatoire et en particulier aux équations de Dirac.

Toutes les équations d'ondes que l'on emploie en Mécanique ondulatoire pour les diverses sortes de corpuscules, permettent d'obtenir une image hydrodynamique en définissant en chaque point xyz à l'instant t une densité ρ et un vecteur densité de courant $\rho\vec{v}$, grandeurs qui s'expriment à l'aide d'expres-

---

[1] *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 737.

sions bilinéaires à partir de la fonction d'onde et de sa complexe conjuguée et qui obéissent à l'équation de continuité

$$(1) \qquad \frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \rho \vec{v} \equiv \frac{\partial \rho}{\partial t} + v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} + \rho \operatorname{div} \vec{v} = 0$$

Admettons alors [2] qu'à toute solution partout régulière Ψ de l'équation d'ondes, on puisse faire correspondre une autre solution u possédant une singularité ponctuelle mobile, ces deux solutions ayant les *mêmes* lignes de courant définies par le même champ de vitesse $\vec{v}(x, y, z, t)$. Pour la solution Ψ, la densité $\rho(\Psi)$ est partout régulière; pour la solution u, la densité $\rho(u)$ présente une singularité ponctuelle mobile. D'ailleurs les deux fonctions ρ obéissent à l'équation (1). La méthode classique d'intégration des équations aux dérivées partielles linéaires du premier ordre fait correspondre à (1) les équations différentielles

$$(2) \qquad dt = \frac{dx}{v_x} = \frac{dy}{v_y} = \frac{dz}{v_z} = -\frac{d\rho}{\rho \operatorname{div} \vec{v}}.$$

Les trois premières équations (2) admettent les intégrales

$$(3) \qquad f_1(x, y, z, t) = \lambda, \qquad f_2(x, y, z, t) = \mu, \qquad f_3(x, y, z, t) = \nu$$

qui, pour une valeur constante de λ, μ, ν, définissent une ligne de courant d'univers. Les relations (3) nous permettent d'exprimer $\operatorname{div} \vec{v}$ sous la forme $F(\lambda, \mu, \nu, t)$ et l'on trouve comme dans la Note précitée

$$(4) \qquad \rho(\Psi) = e^{-\int F(\lambda, \mu, \nu, t)\, dt}\, \Phi_1(\lambda, \mu, \nu); \qquad \rho(u) = e^{-\int F(\lambda, \mu, \nu, t)\, dt}\, \Phi_2(\lambda, \mu, \nu),$$

les fonctions arbitraires Φ_1 et Φ_2 n'étant pas déterminées par l'intégration. Le premier facteur étant le même dans les deux expressions (4) doit être régulier et, par suite, Φ_2 doit à tout instant présenter une singularité ponctuelle pour $\lambda = \lambda_0$, $\mu = \mu_0$, $\nu = \nu_0$. Il en résulte, comme dans la Note précédente, que la singularité ponctuelle de u doit avoir à chaque instant la vitesse $\vec{v}$ et que son mouvement est représenté dans l'espace-temps par *l'une* des lignes de courant d'Univers définies par (3) et l'on retrouve ainsi le théorème du guidage sous une forme très générale.

Einstein nous a appris que, si l'on veut représenter le corpuscule comme une sorte d'accident local incorporé à un champ, il faut le considérer non pas comme une véritable singularité mathématique du champ, mais comme une très petite région de l'espace où le champ prend des valeurs très élevées, mais finies (champ à bosse). Suivant cette idée, nous devons considérer la fonction u comme possédant non pas une singularité mathématique, mais une petite

---

[2] Sous réserve d'un théorème d'existence à démontrer.

région singulière mobile où elle a des valeurs très élevées (et où d'ailleurs l'équation satisfaite par u peut n'être plus linéaire). Ceci ne change rien d'essentiel à notre raisonnement car la fonction Φ_2 dans (4) doit alors prendre des valeurs très grandes quand les variables λ, μ, ν sont voisines des valeurs λ_0, μ_0 ν_0 et l'on voit que le mouvement de la région singulière est représenté dans l'espace-temps par un tube d'univers extrêmement délié dont l'axe coïncide avec l'une des lignes de courant d'univers : le théorème du guidage est donc encore valable.

Revenons maintenant aux origines de la Mécanique ondulatoire. L'une des idées qui lui ont servi de bases a été de donner un sens physique à la théorie d'Hamilton-Jacobi en la considérant comme définissant à l'approximation de l'Optique géométrique une propagation d'ondes associée au mouvement d'un corpuscule. Les lignes de courant correspondant à cette propagation forment un ensemble de trajectoires possibles du corpuscule dans le champ de force considéré; mais à cette représentation globale d'un ensemble de mouvements possibles, la théorie d'Hamilton-Jacobi ajoutait implicitement, en accord avec les conceptions classiques de la Dynamique du point matériel, l'image d'un corpuscule décrivant l'une des trajectoires possibles. Dans mes premiers travaux, j'avais admis que la fonction de Jacobi déterminait, à l'approximation de l'Optique géométrique, la phase de l'onde associée au corpuscule (que j'appelais pour cette raison « l'onde de phase »), mais je ne m'étais pas prononcé sur la forme de l'amplitude, la question me paraissant difficile. Or, dans son premier Mémoire sur la Mécanique ondulatoire, M. Schrödinger en 1926 a précisé l'image physique tirée de la théorie d'Hamilton-Jacobi en supposant que l'onde associée au corpuscule avait une amplitude continue comme les ondes de la Physique classique. Extrapolant cette image au delà des limites de l'Optique géométrique, il a pu trouver la première forme (valable pour un corpuscule sans spin à l'approximation non relativiste) de l'équation des ondes en Mécanique ondulatoire. Mais, en procédant ainsi, on mettait sur le même pied toutes les lignes de courant, c'est-à-dire tout un ensemble de trajectoires possibles. On perdait donc l'image d'un corpuscule décrivant une trajectoire déterminée et, ne pouvant plus la retrouver, on était acculé à l'une des hypothèses suivantes : ou bien, avec M. Schrödinger, on attribuait exclusivement aux ondes continues une réalité physique et on considérait le corpuscule comme une apparence; ou bien on conservait l'onde et le corpuscule, mais en ne leur attribuant plus qu'une existence fantomatique, le corpuscule étant réparti statistiquement sur un ensemble de trajectoires et ne se localisant plus que lors de certaines observations, l'onde ne possédant plus de son côté que le caractère subjectif d'une représentation de probabilité.

Aucune de ces deux interprétations ne me paraissait satisfaisante et je voyais avec étonnement la seconde, l'interprétation purement probabiliste, l'emporter peu à peu dans l'esprit des théoriciens. C'est pour tenter de l'éviter que

j'ai introduit en 1927, sous le nom de théorie de la double solution, l'image des ondes *u* à singularité (je dis aujourd'hui des ondes *u* à région singulière du type « champ à bosse »). Le théorème du guidage que j'avais aperçu dès 1927 me paraissait permettre de comprendre la véritable relation entre l'onde Ψ et l'onde *u* : la première donnerait par ses lignes de courant une image statistique exacte d'un ensemble de mouvements possibles ; la seconde, représentation plus complète de la réalité physique, montrerait en plus qu'un accident local incorporé à l'onde se déplace le long d'une des lignes de courant, ce qui permettrait de conserver la notion de corpuscule. Ces considérations me portent à croire que l'introduction de l'onde *u* reste la seule voie pouvant peut-être permettre d'échapper à l'interprétation purement probabiliste.

PHYSIOLOGIE. — *Avitaminose et hypervitaminose A du pigeon. Identité de leur séméiologie oculaire.* Note (*) de MM. **Georges Mouriquand**, **Jacques Rollet**, Mme **Violette Édel** et Mlle **Renée Chighizola**.

La nutrition du pigeon pose des problèmes particuliers aussi bien en ce qui concerne ses réactions à l'avitaminose A qu'à l'hypervitaminose A.

Nous avons ailleurs étudié [1] concernant l'avitaminose A, les conditions d'apparition de ses manifestations oculaires.

Le pigeon est considéré par divers auteurs (Siguera, Benedict, Hoët) comme ayant des besoins nuls ou en tout cas très restreints en vitamine A.

Il s'oppose, en particulier au rat qui, à régime carencé égal, développe rapidement des manifestations oculaires de cette avitaminose (apparition des signes biomicroscopiques vers le 17e jour dans nos cas).

Par contre chez le pigeon, par une technique particulière consistant à écarter la menace de l'avitaminose B du type Ejkman, rapidement mortelle, nous avons pu faire développer chez lui suivant les cas au bout de 100, 200 et même 300 jours des accidents oculaires pouvant être rattachés à l'avitaminose A (guérison rapide par de faibles doses d'axérophtol).

Rappelons que les signes oculaires de l'avitaminose A commencent insidieusement par une chûte des plumes entourant l'orifice oculaire, d'où l'aspect dit « lunettes »; puis rapidement les paupières sont le siège de phénomènes de dyskératose, épaississement des bords palpébraux qui se recouvrent de croûtelles, puis la couche de liquide pré-cornéenne devient irrégulière, perd son homogénéité, présente des grumeaux, s'épaissit, la cornée se trouble mais avant que cette dernière ne se dessèche et devienne

---

(*) Séance du 18 juillet 1955.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, **136**, 1942, p. 606 (avec J. Coisnard); **142**, 1948, p. 980; **147**, 1953, p. 706.

xérotique, les bords palpébraux épaissis se soudent. Cette occlusion des paupières assure une protection relative à la cornée sous-jacente.

Nous avons avec P. Michel [2], dès 1922 obtenu chez le cobaye des signes d'hypervitaminose relevant apparemment de fortes doses de vitamine A (associées à la vitamine D, contenues par l'huile de foie de morue) (vitamine A : 103 mg, vitamine D : 0,60 mg % (L. Randoin et coll.).

Depuis, nombre d'auteurs ont étudié expérimentalement cette hypervitaminose (en particulier Chevallier, Cornil et Chambre (1934), l'un de nous en (1948) [3], R. Clément (1951), G. di Macco (1933) [4], C. Cohen (1954), A. Giroud (1955), etc.

Les manifestations de l'hypervitaminose A, ont été fréquemment rapprochées de celles de l'avitaminose, en particulier chez le rat.

Nous avons voulu nous assurer de cette ressemblance plus spécialement chez le pigeon, particulièrement résistant, nous l'avons vu, à l'avitaminose A, de la façon suivante :

Si l'on ajoute à la ration équilibrée du chenil une dose de 5 000 UI (UI = 0,3 μgr de vitamine A) de vitamine A de synthèse (palmitate d'axérophtol-arovit) on n'observe même en prolongeant l'expérience pendant plusieurs semaines aucun trouble oculaire (vérification au biomicroscope de Gullstrand) ni général; état normal du poids, du vol, de la marche.

Seul se modifie l'indice chronologique vestibulaire [5] (L. Lapicque) ou chronaxie vestibulaire de Bourguignon (C. V.) qui, nous l'avons vu par d'autres exemples [6] (alcool, plomb, benzol, etc.) semble capable de nous préciser le degré d'imprégnation toxique. Nous observons avec cette dose d'axérophtol d'abord une élévation de la C. V., passage de 12 à 16 σ entre le 19e et le 29e jour puis retour lent à la C.V. de départ. Aucun trouble oculaire ni périoculaire n'est perçu, le poids, le vol, restent à la normale.

Il n'en est pas de même si nous augmentons fortement la dose (25 000 UI) et d'abord du côté de la C.V. qui s'effondre, et tombe progressivement ou rapidement suivant les cas aux chiffres de 2 ou même 1 σ (normal 11-12 σ).

Après cette période d'intoxication inapparente, uniquement traduite par la chute de la C. V., vers le 50e ou 60e jour d'hypervitaminose apparaissent des troubles oculaires (d'abord au biomicroscope, puis à la vue directe).

Ceux-ci sont caractérisés par les signes suivants : les signes oculaires

---

(2) *C. R. Soc. Biol.*, 86, 1922, p. 1170.

(3) G. Mouriquand, *Presse Médicale*, nº 62, 23 octobre 1948, p. 737-738.

(4) *Ipervitaminosi*, *Estratto dal vol* III *Atti della Societa Italiana di Patologia* [*Congrès de Sienne* (26-29 mars 1953), importante bibliographie].

(5) La chronaxie neuromusculaire a été recherchée par P. Chauchard au cours de diverses hypervitaminoses (*C. R. Soc. Biol.*, 137, 1943, p. 429).

(6) G. Mouriquand, V. Édel et R. Chighizola, *Comptes rendus*, 235, 1952, p. 855.

observés sont ici les mêmes que ceux rappelés ci-dessus se produisant au cours de l'avitaminose. On observe en effet une chute des plumes tout autour de l'orifice palpébral, d'où l'aspect dit de « lunettes ». Puis le bord des paupières présente des lésions de dyskératose, épaississement avec formation de croûtelles, avec perturbations de la couche de liquide précornéenne qui perd son homogénéité, devient irrégulière, s'épaissit et présente des grumeaux. Mais on n'observe que rarement des troubles de xérose vraie de la cornée, les bords épaissis des paupières se soudant généralement rapidement apportant une protection de la cornée sous-jacente.

C'est donc à des nuances biomicroscopiques indiscernables (on peut parler d'identité), que se manifestent aussi bien dans l'hypervitaminose que dans l'avitaminose les troubles oculaires et perioculaires chez le pigeon.

Tout se passe, comme si dans les deux cas étaient supprimées (par carence ou intoxication) une ou plusieurs substances indispensables à la nutrition (enzymes?), ici principalement de la zone oculaire (mais aussi générale, les signes oculaires précédant la mort).

Ces faits confirment la notion que carence ou excès vitaminiques peuvent être facteurs d'une même dystrophie.

M. **Pierre Lejay** présente à l'Académie la *Carte des anomalies isostatiques* de la pesanteur en France. Cette carte, au 1/1 000 000e, a été dressée au Bureau gravimétrique qu'il dirige, par les soins de Mlle Suzanne Coron.

L'Ouvrage suivant est présenté par M. **Maurice Caullery** : Pierre Bonnet. *Bibliographia araneorum. Analyse méthodique de toute la littérature aranéologique jusqu'en* 1939. Tome II. (1re partie : A-B).

PLIS CACHETÉS.

A la demande de l'auteur, le pli cacheté accepté en la séance du 28 janvier 1952 et enregistré sous le no 12 927 est ouvert par M. le Président. Le document qui en est retiré sera soumis à l'examen de la Section de Mécanique.

CORRESPONDANCE.

L'Académie est informée de la réunion du **Dixième Congrès international d'Entomologie**, qui se tiendra à Montréal, du 17 au 25 août 1956.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. LV. *Principes fondamentaux de classification stellaire*. Paris, 29 juin-4 juillet 1953.

2° Arthur Birembaut. *Les préoccupations des minéralogistes français au XVIIIe siècle. — Quelques aspects de la personnalité de Lavoisier. — Précisions sur la biographie du mathématicien Vandermonde et de sa famille.*

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur la sommabilité* (A) *des séries ultrasphériques*. Note (*) de M. **Pierre Brousse**, présentée par M. Joseph Pérès.

La convergence et la sommabilité (C) des séries ultrasphériques ont été étudiées en particulier par G. Darboux ([1]), E. Kogbetliantz ([2]) et G. Szegö ([3]). Nous étudions directement la sommabilité (A) en associant ces séries à une intégrale d'une équation elliptique ([4]), ([5]).

La présente Note contient les premiers résultats obtenus.

1. Soit $g(\theta)$ une fonction telle que le produit $(\sin\theta)^{2\mu}g(\theta)$ (μ, const. $> 1/2$) soit *absolument* intégrable dans l'intervalle $(0, \pi)$. Sa série ultrasphérique $S[g]$ d'ordre μ est

$$\sum_{n=0}^{\infty} a_n C_n^{\mu}(\cos\theta),$$

où C_n^{μ} est le polynome ultrasphérique ou polynome de Gegenbauer.

Soit d'autre part le demi-cercle D, $x^2+y^2<1$, $y>0$, dont le diamètre est AB. Désignons par $M\left(x, y;\ OM=\rho,\ \widehat{AOM}=\omega\right)$ un point de D, par P_0 $\left(0 \leq \theta_0 = \widehat{AOP_0} \leq \pi\right)$ un point de la demi-circonférence frontière.

La sommabilité (A) de $S[g]$ peut s'étudier à partir de l'intégrale de Poisson généralisée ou d'un noyau du plan faisant intervenir la fonction de Legendre de seconde espèce. Plus généralement, cette méthode s'applique à l'étude de la série

$$\mathcal{A}(S[g]) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \rho^n C_n^{\mu}(\cos\omega) \tag{1}$$

(*) Séance du 18 juillet 1955.

([1]) *J. Math.*, 3e série, **4**, 1878, p. 5 et 377.

([2]) *Comptes rendus*, **164**, 1917, p. 510, 626 et 778; **169**, 1919, p. 54; *J. Math.*, 9e série, **5**, 1926, p. 125.

([3]) *Orthogonal polynomials* 1939.

([4]) P. Brousse, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 1381.

([5]) A. Huber, *Ann. Math.*, **60**, n° 2, 1954, p. 351.

lorsque M tend vers P_0. Non seulement nous généralisons ainsi aux séries ultrasphériques certaines propriétés des séries trigonométriques, mais encore nous obtenons des propriétés particulières provenant de la forme de $g(\theta)$ aux extrémités de l'intervalle $(0, \pi)$.

2. *a.* Si $g(\theta)$ est continue en θ_0, la série $S[g]$ est sommable (A), et plus généralement la série (1) tend vers $g(\theta_0)$ lorsque M tend vers P_0.

Si $g(\theta)$ a une discontinuité de première espèce en θ_0, $(0 < \theta_0 < \pi)$, la série $S[g]$ est sommable (A) avec la somme $(1/2)[g(\theta_0+) + g(\theta_0-)]$; plus généralement la série (1) est la somme d'une fonction linéaire de l'angle $(\overrightarrow{P_0O}, \overrightarrow{P_0M})$ et d'une fonction ayant en P_0 une limite bien déterminée.

b. Lorsque M tend vers A en restant à l'intérieur d'un angle *aigu* BAz, le produit de la série (1) par $(AM)^{2\mu+1}$ reste borné. S'il existe une constante c, $0 \leqq c < 2\mu + 1$, telle que le produit $\theta^c g(\theta)$ soit borné pour $\theta = 0$, l'expression

$$(AM)^c \mathfrak{A}(S[g]) \tag{2}$$

reste également bornée lorsque M tend vers A de façon quelconque. En particulier si $\theta^c g(\theta)$ tend vers γ_0, l'expression (2) est la somme de

$$\frac{\Gamma\left(\frac{1+c}{2}\right)\Gamma\left(\mu+\frac{1-c}{2}\right)}{\sqrt{\pi}\,\Gamma\left(\mu+\frac{1}{2}\right)}\gamma_0 F\left(\frac{c}{2}, \mu-\frac{c}{2}; \mu+\frac{1}{2}; \sin^2\widehat{BAM}\right)$$

et d'une fonction s'annulant en A.

3. La méthode s'applique également à d'autres séries déduites de la fonction g.

Si la dérivée $g'(\theta_0)$, $0 < \theta_0 < \pi$, existe, la série $T[g]$ suivante

$$-2\mu \sum_{n=1}^{\infty} a_n \sin\theta\, C_{n-1}^{\mu+1}(\cos\theta)$$

est sommable (A) en θ_0 avec la somme $g'(\theta_0)$. Plus généralement la série $\mathfrak{A}(T[g])$ tend vers $g'(\theta_0)$ lorsque M tend vers P_0 en restant entre deux cordes de D issues de P_0 et non nulles (généralisation d'un théorème de P. Fatou).

Si dans un intervalle I de $(0, \pi)$ la fonction $g(\theta)$ a une dérivée satisfaisant à une condition de Hölder, la série

$$\sum_{n=1}^{\infty} n a_n C_n^{\mu}(\cos\theta)$$

est uniformément sommable (A) dans tout intervalle intérieur à I.

Enfin, nous étudions de même les deux séries « conjuguées »

$$(\sin\theta)^{2\mu-1} \sum_{n=0}^{\infty} a_n C_n^{\mu}(\cos\theta),$$

$$\frac{1}{2(1-\mu)} \sum_{n=0}^{\infty} (n+2\mu-1)\, a_n C_{n+1}^{\mu-1}(\cos\theta).$$

4. Parmi les conséquences citons la suivante : soit $W(x, y)$ une solution de l'équation

$$\Delta W(x, y) + \frac{2\mu}{y} \frac{\partial W(x, y)}{\partial y} = 0$$

régulière dans D et telle que le produit $y^{2\mu-1} W(x, y)$ s'annule sur AB (extrémités exclues). Si l'ensemble des points de AB où la fonction $W(x, y)$ prend une valeur donnée K a un point d'accumulation *intérieur* à AB, cette fonction est égale à K dans le domaine D entier.

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur une propriété invariante des fonctions aléatoires à symétrie hypersphérique avec composantes gaussiennes et stationnaires.* Note (*) de M. **Harold Hornby**, présentée par M. Joseph Pérès.

Soient les fonctions aléatoires $X_e(t)\,(e = 1, \ldots, M)$, mutuellement indépendantes et identiquement distribuées; chacune étant une fonction aléatoire gaussienne et stationnaire du second ordre, centrée sur son espérance mathématique, avec fonction de covariance, $\Psi(\tau) \equiv \Psi_\tau$ possédant des dérivées de tous ordres. Formons

$$Y(t) = X_1(t) + \ldots + X_M(t)$$

et

$$Z(t) = R^2(t) = X_1^2(t) + \ldots + X_M^2(t).$$

Nous avons démontré dans une Note récente ([1]) que la fonction caractéristique de la famille $\{ Z(t_1), \ldots, Z(t_r), Y(t_{r+1}), \ldots, Y(t_N) \}$ est alors

$$f(u_1, \ldots, u_r, t_{r+1}, \ldots, t_N) = \left\{ \frac{A(0)}{A(2i\Delta u)} \right\}^{\frac{M}{2}} \exp\left[-\frac{M}{2} tbt' \right].$$

On peut déduire facilement que la fonction caractéristique du couple $\{ Z(t_1), Y(t_2) \}$ est donnée par

$$f(u, t) = (1 - 2iu\Psi_0)^{\frac{M}{2}} \exp\left\{ -\frac{1}{2} t^2 \Psi_0^{\text{IV}} (1 - \rho^2) - \frac{1}{2} t^2 \rho^2 \Psi_0^{\text{IV}} (1 - 2iu\Psi_0)^{-1} \right\},$$

où $\rho^2 = (\Psi''_0)^2 \{ \Psi_0 \Psi_0^{\text{IV}} \}^{-1}$, et l'on a choisi $Y(t_2) \equiv R''(t_1)$.

Il s'en suit que la fonction de répartition du couple est donnée par

$$W(x, y) = \frac{\left(\dfrac{x}{2\Psi_0} \right)^{\frac{M}{2}-1} e^{-\frac{x}{2\Psi_0}}}{\pi\sqrt{2}(2\Psi_0) \{ \Psi_0^{\text{IV}} (1 - \rho^2) \}^{\frac{1}{2}}} \sum_{p=0}^{\infty} \left\{ \frac{-x\rho^2}{2\Psi_0(1 - \rho^2)} \right\}^p \times \frac{\Gamma\left(\dfrac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(p + \dfrac{M}{2}\right)} \frac{2^{-p}}{p!} O_p\left(\frac{y^2}{\Psi_0^{\text{IV}}(1 - \rho^2)} \right) \exp\left\{ \frac{-y^2}{2\Psi_0^{\text{IV}}(1 - \rho^2)} \right\}$$

(*) Séance du 18 juillet 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2480.

où

$$O_p(\omega^2)\,e^{-\frac{\omega^2}{2}} = \underbrace{\frac{d}{d\omega}\left[\frac{1}{\omega}\left\{\frac{d}{d\omega}\frac{1}{\omega}\left[\frac{1}{\omega}\frac{d}{d\omega}\cdots\frac{d}{d\omega}\left(\omega^{2p-1}e^{-\frac{\omega^2}{2}}\right)\cdots\right]\right\}\right]}_{p\text{-uple}};$$

en effet,

$$O_p(\omega^2) = \frac{(2p)!}{2^p}\sum_{r=0}^{p}\frac{(-2\omega^2)^r}{(p-r)!\,(2r)!}.$$

En vertu de l'identité,

$$e^{-t}\sum_{r=0}^{\infty}\frac{(st)^r}{(2r)!} = \sum_{p=0}^{\infty}(-1)^p t^p \frac{\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)}{\Gamma\left(p+\frac{1}{2}\right)}\frac{(2p)!}{2^{2p}p!}\sum_{r=0}^{p}\frac{(-s)^r}{(p-r)!\,(2r)!},$$

l'on peut montrer pour le cas $M=1$ que

$$W(x,y) = \frac{x^{-\frac{1}{2}}}{4\pi\{\Psi''_0\Psi^{IV}_0(1-\rho^2)\}^{\frac{1}{2}}}\left[\exp\left\{-\frac{1}{2}\,\frac{\Psi^{IV}_0 x - 2\Psi''_0 x^{\frac{1}{2}}y + \Psi_0 y^2}{\Psi_0\Psi^{IV}_0(1-\rho^2)}\right\} + \exp\left\{-\frac{1}{2}\,\frac{\Psi^{IV}_0 x + 2\Psi''_0 x^{\frac{1}{2}}y + \Psi_0 y^2}{\Psi_0\Psi^{IV}_0(1-\rho^2)}\right\}\right];$$

résultat que l'on peut aussi obtenir autrement.

Lemme. — *Si* $W(\xi,\eta,\zeta)$ *représente la fonction de répartition de la famille* $\{Z(t), R'(t), R''(t)\}$, *l'espérance mathématique du nombre des maxima de la fonction aléatoire* $Z(t)$, *dans l'intervalle* $(t, t+dt)$, *est donnée par*

$$N(t)\,dt = dt\int_0^\infty d\xi\int_0^\infty \zeta W(\xi, 0, \zeta)\,d\zeta \quad (^2).$$

Visiblement dans le cas $M=1$,

$$N(t) = \frac{1}{2\pi}\left\{\frac{-\Psi^{IV}_0}{-\Psi''_0}\right\}^{\frac{1}{2}}$$

et ce résultat est valable pour M quelconque, parce que en général,

$$(1)\quad \int_0^\infty d\xi\int_0^\infty \zeta W(\xi,\zeta)\,d\zeta = \frac{\{\Psi^{IV}_0(1-\rho^2)\}^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{2\pi}}\sum_{p=0}^{\infty}\left(\frac{-\rho^2}{1-\rho^2}\right)^p\sum_{r=0}^{p}(-1)^r\frac{\Gamma\left(p+\frac{1}{2}\right)}{(p-r)!\,\Gamma\left(r+\frac{1}{2}\right)}$$

est indépendant de M. De plus $W(\xi,\eta,\zeta) = W(\eta)\,W(\xi,\zeta)$ par raison de l'indépendance de $R'(t)$ et le couple $\{Z(t), R''(t)\}$, et l'on peut vérifier que la somme double de l'expression (1) est égale à $(1-\rho^2)^{-\frac{1}{2}}$.

D'une façon analogue nous pouvons démontrer l'existence d'une autre propriété invariante; l'espérance mathématique du nombre des maxima de la

---

(2) Rice, *Noise and Stochastic Processes*, Nelson Wax, Dover, 1954.

vitesse de la fonction aléatoire $R(t)$, dans l'intervalle $(t, t+dt)$, est donnée pour M quelconque, par

$$V(t) = \left\{2\pi(\Psi_0^{IV})^{+\frac{1}{2}}\right\}^{-1}(-\Psi_0^{VI})^{\frac{1}{2}}.$$

MÉCANIQUE ALÉATOIRE. — *Le principe de Carnot, du point de vue aléatoire.* Note (*) de M. **Georges Dedebant**, présentée par M. Joseph Pérès.

Il n'est jamais sans intérêt de confronter les principes classiques de la Thermodynamique avec les nouveaux concepts introduits par la théorie des fonctions aléatoires. Ci-après on expose une interprétation *stochastique* du principe de Carnot.

1. Soit deux thermostats T_0 et T_1 ($T_0 < T_1$) entre lesquels ont fait travailler un gaz, réduit pour plus de simplicité à un seul degré de liberté; U est la vitesse aléatoire de la molécule; on admet pour la fonction de distribution du couple $u_0 u_1$:

$$g(u_0, u_1) = \frac{1}{2\pi k\sqrt{T_0 T_1(1-r^2)}} \exp\left(-\frac{T_1 u_0^2 - 2r\sqrt{T_0 T_1}\,u_0 u_1 + T_0 u_1^2}{2kT_0 T_1(1-r^2)}\right),$$

$r(T_0, T_1)$, coefficient de corrélation; $r(T, T) = 1$; k, constante de Boltzmann.

Schématiquement, le principe de la machine thermique consiste à *regrader* l'énergie moléculaire, du niveau thermique T_0 au niveau T_1, et à transformer ensuite en travail mécanique l'énergie noble ainsi acquise.

On imagine que dans sa transformation de T_0 à T_1, le gaz passe continûment par toutes les températures intermédiaires $T(T_0 \leq T \leq T_1)$, et l'on choisit T comme paramètre d'évolution. U devient alors une *fonction aléatoire* U/T, qu'on peut représenter aussi par un *processus stochastique*.

La distribution de U/T_1 est la loi liée de U_1 pour $U_0 = u_0$; elle se résume par les moments : $\overline{U/T_1} = kru_0$; $\sigma^2(U/T_1) = kT_0(1-r^2)$. Le second est la fraction d'énergie regradée au niveau T_1, de l'énergie moléculaire du niveau T_0; quant à $k\overline{\overline{U/T_1}^2} = kT_0 r^2$, c'est la fraction *non compensée* dans cette regradation. La somme des deux est kT_0, conformément au premier principe.

En conséquence, le rendement de l'opération est $\rho = 1 - r^2$. Ajoutons maintenant que le processus stochastique est une *chaîne simple de Markoff*; alors, comme l'a montré J. Bass [1], l'équation de Chapman signifie que les opérateurs « de passage », qui transforment les densités de probabilité $f(u) = \int g(u_1 u_0)\,du_0$, forment un *semi-groupe*, dont la loi de composition se

(*) Séance du 18 juillet 1955.

[1] *Les méthodes modernes du calcul des probabilités et leur application au problème de la turbulence*, p. 92.

traduit par l'équation fonctionnelle :

$$r^2(T_0, T_1) = r^2(T_0, T)\, r^2(T, T_1)$$

et dont la solution est $r^2 = f(T_0)/f(T_1)$; f continue, non décroissante. Le rendement est donc : $\rho = 1 - f(T_0)/f(T_1)$; le rendement maximum de Carnot correspond à $f(T) = T$, ce qui veut dire que le processus est à éléments orthogonaux : $U = U_0 + \int_{T_0}^{T} \delta U$, $(\overline{U\,\delta U} = 0)$. Ce schéma est en effet caractérisé par $r(T_0, T) = \sqrt{T_0/T}$.

Dans la représentation hilbertienne de $U(T)$ comme une trajectoire, le fait que le processus orthogonal correspond au maximum de ρ, signifie que l'angle des vecteurs $(U, \delta U)$ est *obtus* : en d'autres termes que « la force de frottement hilbertienne accomplit toujours un travail négatif ». Telle est la forme aléatoire de l'impossibilité du mouvement de deuxième espèce.

2. Le rendement maximum se rattache aussi à un maximum de probabilité : celle-ci est selon Boltzmann :

$$\log \overline{\omega} = -\int g \log g \, du_0 \, du_1 = \log 2\pi k \sqrt{T_0 T_1 (1 - r^2)}.$$

Si $\overline{\omega}_0$ est la probabilité correspondant au processus « inconnex » (ou hasard pur), $\overline{U_0 U} = 0$, on a $\omega/\omega_0 = \sqrt{1 - r^2} = \sqrt{\rho}$: par suite le rendement de Carnot correspond au mode d'interaction le plus probable, entre les deux sources.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Sur la structure du choc oblique raccordant deux écoulements uniformes*. Note (*) de M. **Charles Roumieu**, présentée par M. Joseph Pérès.

L'étude des écoulements plans permanents d'un fluide visqueux et conducteur de la chaleur tels que les composantes de la vitesse, la pression et la densité ne dépendent que de x, permet d'étendre au choc oblique les résultats de Gilbarg et Paolucci [1] concernant le choc droit.

Les équations générales des écoulements plans permanents s'écrivent, lorsqu'on suppose que les composantes u, v de la vitesse, et l'état thermodynamique ne dépendent que de x :

$$(1) \qquad \begin{cases} (\rho u)_x = 0; \\ \rho u u_x + p_x = [(\lambda + 2\mu) u_x]_x; \qquad \rho u v_x = (\mu v_x)_x; \\ \rho u e_x + p u_x = (\lambda + 2\mu) u_x^2 + \mu v_x^2 + [\lambda T_x]_x; \end{cases}$$

(*) Séance du 18 juillet 1955.

(1) *Journal of rational mechanics and analysis*, n° 4, octobre 1953.

e désigne l'énergie interne et T la température absolue, λ et μ les deux coefficients de viscosité, k la conductibilité thermique; en général, λ, μ, k, dépendent de l'état thermodynamique.

Les équations précédentes admettent des intégrales premières très simples et peuvent être remplacées par le système

$$(2)\qquad \frac{m}{\mu}dx = \frac{\frac{k}{\mu}d\mathrm{T}}{e - \frac{u^2+v^2}{2} + au + bv - h} = \frac{\frac{\lambda+2\mu}{\mu}du}{u - a + \frac{p}{m}} = \frac{dv}{v-b}; \qquad \rho u = m.$$

m, a, b, h sont des constantes. Les propriétés physiques du fluide font connaître e, p, λ, μ, k en fonction de T et de ρ, de sorte qu'on est ramené à l'étude d'un système différentiel du premier ordre entre les variables u, v, T.

Parmi les solutions de ce système, les plus intéressantes sont celles pour lesquelles u, v, T, p, ρ, e tendent vers des constantes lorsque x tend vers $+\infty$ ou vers $-\infty$. Ces constantes doivent satisfaire aux trois équations obtenues en annulant les dénominateurs du système (2); en affectant de l'indice 0 les grandeurs relatives à $x = -\infty$, et de l'indice 1 celles relatives à $x = +\infty$, et en éliminant a, b, h, on obtient les relations

$$(3)\qquad \left\{\begin{aligned} &\rho_0 u_0 = \rho_1 u_1 = m; \qquad v_0 = v_1;\\ &m u_0 + p_0 = m u_1 + p_1;\\ &m\left[e_0 + \frac{u_0^2+v_0^2}{2}\right] + p_0 u_0 = m\left[e_1 + \frac{u_1^2+v_1^2}{2}\right] + p_1 u_1.\end{aligned}\right.$$

Ce sont les conditions auxquelles doivent satisfaire deux écoulements uniformes (u_0, v_0), (u_1, v_1) raccordés par un choc perpendiculaire à ox.

Il existe une intégrale du système (2) joignant les points (u_0, v_0, T_0) et (u_1, v_1, T_1). L'écoulement visqueux correspondant est asymptote, pour $x = -\infty$ et pour $x = +\infty$, aux écoulements uniformes correspondants. On peut l'appeler choc diffus. Lorsque λ, μ, k varient proportionnellement, les lignes de courant restent semblables à elles-mêmes, et elles tendent vers l'angle formé par leurs asymptotes lorsque λ, μ, k tendent vers zéro. Le lieu du sommet de cet angle est l'onde de choc.

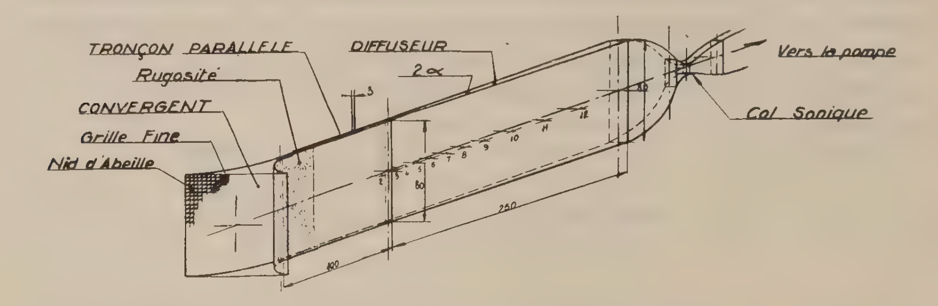
L'intégrale du système (2) joignant les points (u_0, v_0, T_0), (u_1, v_1, T_1) est nécessairement située dans le plan $v = b$, puisque dv/dx ne peut changer de signe en dehors de ce plan; donc, dans le choc diffus, la composante de la vitesse parallèle au choc est constante. La composante perpendiculaire au choc est identique à ce qu'elle serait dans un choc droit.

MÉCANIQUE DES FLUIDES. — *Description d'un tunnel aérodynamique bi-dimensionnel pour l'étude des régimes variés et appareils de mesure utilisés.* Note (*) de M. **Jean-Pierre Milliat**, présentée par M. Joseph Pérès.

Dans le cadre de recherches sur les écoulements turbulents à frottement tangentiel, nous avons entrepris l'étude de l'écoulement dans un divergent bi-dimensionnel dont l'angle total peut varier entre 0 et 6°. Nous décrivons ici le tunnel et les appareils de mesure utilisés.

Une vue perspective de l'installation est donnée dans la figure ci-dessous.

L'air est aspiré à l'aval du tunnel par l'intermédiaire d'un col sonique, fixant ainsi un débit rigoureusement constant et indépendant des fluctuations de la pompe d'aspiration; un jeu de cols de sections différentes permet d'étudier des écoulements de débits différents.



Le tunnel, d'une hauteur constante de 0,80 m, est précédé par un convergent d'entrée de rapport de contraction latéral égal à 30, muni d'un filtre du type nid d'abeille (maille carrée de 2 cm de côté et de 6 cm de longueur) et d'une grille fine (maille de 0,8 mm, fil de 0,3 mm de diamètre); un premier tronçon à parois parallèles, de 1 m de longueur et de 3 cm de largeur, permet l'établissement d'un régime uniforme à l'entrée du divergent qui lui fait suite (la première partie de ce tronçon est tapissée sur toute sa hauteur et sur une longueur de 20 cm d'un papier rugueux ayant pour double effet d'accélérer l'épaississement des couches limites et de fixer la transition entre couche limite laminaire et turbulente); le tronçon divergent d'une longueur de 2,5 m est raccordé au premier tronçon par des joints élastiques en tôle d'acier; les parois du tunnel sont en tôle de duralumin, de 15 mm d'épaisseur, parfaitement polies intérieurement, supportées par des équerres liées à un bâti fixe.

Les sections transversales de mesure sont situées dans le plan horizontal

(*) Séance du 18 juillet 1954.

médian du tunnel; la première section, à l'aval du premier tronçon, permet d'étudier l'écoulement avant son entrée dans le divergent; dix autres sections sont réparties le long du divergent, dont les distances x (à partir d'une origine définie par le point fictif d'intersection des prolongements des parois parallèles et des parois divergentes) sont, dans le cas d'un angle total de 2°, respectivement égales à 3,5, 15,4, 30,3, 44,4, 58,6, 76,7, 94,8, 124,8, 154,8 et 204,8 cm.

Dans les différentes sections, nous avons essentiellement mesuré les répartitions des vitesses moyennes au Pitot, et les répartitions des fluctuations longitudinales des vitesses, ainsi que diverses valeurs statistiques associées à ces fluctuations, à l'anémomètre à fil chaud.

Pour les mesures des vitesses moyennes, la pression statique est prise à la paroi, par l'intermédiaire de deux prises de 0,5 mm de diamètre percées au droit de chaque section de mesure; la pression dynamique est donnée par une sonde hypodermique (de diamètre intérieur égal à 0,6 mm) fixée à un système de traversée essentiellement constitué par une vis micrométrique, permettant d'apprécier facilement un déplacement transversal de la sonde à 1/100[e] de millimètre près; le manomètre Casella utilisé assure une précision de 1/20[e] de millimètre sur la valeur de la hauteur manométrique. La gamme des vitesses ainsi mesurées s'étend entre 6 et 45 m/s; l'erreur relative sur les valeurs des vitesses est inférieure à 1/100[e] (pour 6 m/s) et diminue rapidement lorsque la vitesse croît. Ces mesures sont de plus corrigées de l'effet de turbulence sur la pression dynamique, et du déplacement du centre effectif de la sonde dû au gradient de vitesse.

L'appareil que nous avons construit et utilisé pour les mesures de turbulence est un anémomètre à fil chaud à température constante, dont les schémas conçus par M. P. Hubbard nous ont été communiqués par M. H. Rouse. Cet appareil a une courbe de réponse en amplitude pratiquement constante jusqu'à une fréquence de fluctuation de 10 000 cps, le déphasage à cette fréquence étant inférieur à 20°; il est pourvu d'un système de linéarisation entre l'intensité du courant traversant le fil et la vitesse moyenne de l'air au droit du fil.

Le fil utilisé est en platine, d'une longueur de 0,5 mm et de 4 μ de diamètre; il est soudé entre deux aiguilles de laiton, elles-mêmes fixées sur une sonde en matière isolante; cette sonde est déplacée dans la transversale de mesure par le mécanisme de traversée décrit ci-dessus; les faibles dimensions de cet instrument permettent d'effectuer des mesures jusqu'à une distance de 0,1 mm de la paroi, c'est-à-dire jusqu'à l'intérieur de la couche laminaire.

L'appareil ainsi équipé d'un fil simple permet de mesurer d'une part la vitesse moyenne U de l'air au droit du fil, d'autre part toutes valeurs statistiques associées aux fluctuations longitudinales u de cette vitesse;

c'est ainsi que nous avons déterminé les valeurs quadratiques moyennes de u, de la dérivée première $\partial u/\partial t$, de la dérivée seconde $\partial^2 u/\partial t^2$ ainsi que $\overline{(\partial u/\partial t)^3}$ et $\overline{(\partial u/\partial t)^4}$. En envoyant le signal donné par le fil, dans un analyseur d'onde, on peut en outre déterminer la distribution spectrale de l'énergie des fluctuations longitudinales, dans une gamme de fréquence comprise entre 20 et 10 000 cps.

Aucune correction de longueur de fil n'a été appliquée aux mesures de la valeur quadratique moyenne de u, l'ordre de grandeur de cette correction ne dépassant pas, dans nos conditions d'essai, le 1 %.

ASTROPHYSIQUE. — *Sur la possibilité de découvrir les nébuleuses et étoiles faibles.* Note de MM. **André Lallemand** et **Maurice Duchesne**, présentée par M. André Danjon.

L'effet photoélectrique extérieur permet de détecter les plus faibles flux lumineux. L'emploi de l'optique électronique permet d'obtenir une image de l'objet que l'on détecte.

Nous avons (1) pu ainsi obtenir des images d'objets faiblement lumineux avec des temps de pose 100 fois plus courts que par les moyens de la photographie classique. Ces procédés de photographie électronique peuvent avoir des applications intéressantes en Astrophysique pour l'étude des spectres des étoiles et des nébuleuses très faibles. Comme dans l'emploi de la cellule à multiplicateurs d'électrons, qui utilise aussi l'effet photoélectrique extérieur, on se heurte à une très grande difficulté : celle d'identifier l'objet que l'on étudie. En d'autres termes, si l'on veut pénétrer plus profondément dans l'espace intergalactique pour y étudier les nébuleuses, il faut auparavant en dresser la carte et identifier les objets. Les cartes sont obtenues par photographie avec de puissants instruments.

Aujourd'hui avec le grand télescope du Mont Palomar, les plaques (103*a*O) sont voilées par la lumière du ciel nocturne avec des poses ne dépassant pas 30 mn : la prolongation du temps de pose entraînerait une perte d'informations (2) : au contraire, l'effet photoélectrique permet d'étudier des astres que la plaque photographique est impuissante à découvrir.

Pour découvrir ces nébuleuses sur la plaque photographique il faudrait qu'elle soit capable de mettre en évidence des contrastes très petits. Or l'apparition d'un faible contraste est lié à la fluctuation de la réponse du récepteur : c'est l'analogue du rapport signal/bruit des radioélectriciens. Dans le cas de la détection d'une nébuleuse la fluctuation de la réponse a deux causes :

---

(1) A. Lallemand et M. Duchesne, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 305.

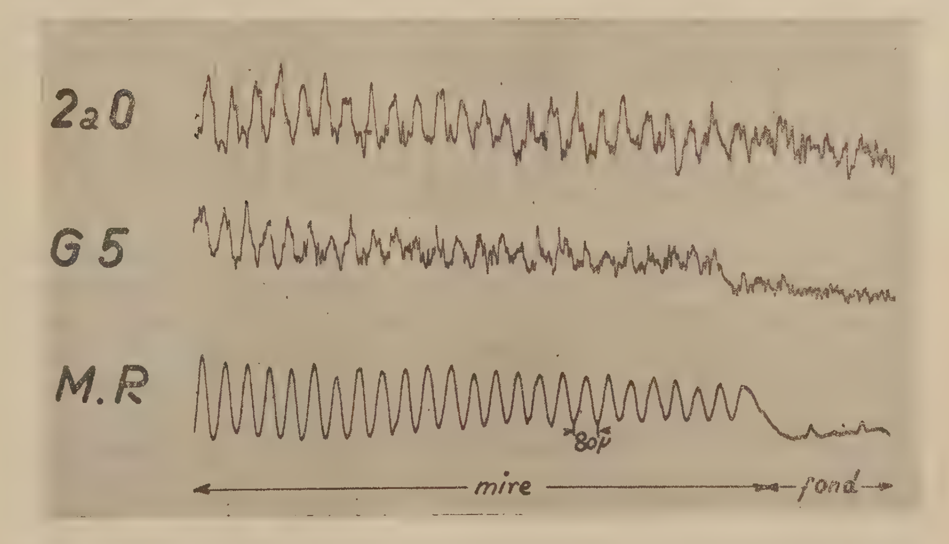
(2) O. Struve, *Sky and Telescopes*, 186, mars 1955.

1° les dimensions finies du grain de la plaque;

2° la nature aléatoire de l'émission des photons par le ciel nocturne et la nébuleuse.

En photographie classique la première cause de fluctuation est de beaucoup la plus importante; il faudrait donc pouvoir utiliser des plaques possédant des grains d'une finesse extrême; mais de telles plaques sont inutilisables par manque de sensibilité. La deuxième cause de fluctuation peut avoir ses effets atténués en augmentant le nombre de photons enregistrés, à condition que la réponse du récepteur reste linéaire.

Pour la méthode de photographie électronique que nous avons proposée la plaque à électrons, qui enregistre l'image de la nébuleuse, peut avoir un grain très fin et une réponse linéaire dans un large domaine. Par exemple, la plaque à électrons Ilford C 2 ou G 5 possède des grains dont le diamètre est voisin de 0,1 μ, alors que pour la plaque Kodak 103*a*O le diamètre des grains est de l'ordre de 2 μ. Pour réaliser un récepteur très sensible, nous avons souvent utilisé des plaques Ilford C 2 et G 5 et des électrons accélérés avec des tensions voisines de 40 kV. Dans ces conditions, le « bruit »



est donné par la fluctuation du nombre de photons, car un seul électron produit 10 à 15 grains d'argent; si l'on augmente le temps de pose la plaque à électrons est rapidement saturée; on peut diminuer la tension accélératrice, afin d'obtenir un grain d'argent par électron : le récepteur est alors capable d'enregistrer de plus faibles contrastes. Nous avons trouvé qu'il était possible d'aller plus loin dans cette voie en utilisant les plaques dites sans grains, comme Maximum Resolution de Kodak, qui

possèdent un pouvoir séparateur de 1000 traits/mm. Le microphotomètre est incapable de montrer leur granulation et elles sont encore très sensibles aux électrons et très peu sensibles à la lumière. Utilisées dans notre dispositif, elles permettent d'obtenir des images avec des temps de pose comparables à ceux de la photographie classique, mais elles sont alors capables d'enregistrer un nombre d'informations beaucoup plus grand que les plaques ordinaires et de faire apparaître des contrastes très faibles.

La figure illustre les résultats obtenus; elle représente l'enregistrement au microphotomètre de la photographie d'une mire éclairée faiblement obtenue :

1° sur plaque classique 2*a*O Kodak (origine Rochester);

2° sur plaque à électrons Ilford G 5;

3° sur plaque Maximum Resolution Kodak (M. R.).

La première plaque a été impressionnée par des photons et les deux autres par des photoélectrons.

ASTROPHYSIQUE. — *Spectre d'émission de la comète* Mrkos 1955. *Identification dans le rouge d'un nouveau système de bandes de la molécule* C_3. Note de Mme **Renée Herman** et M. **Hector Rojas**, présentée par M. André Danjon.

L'identification de la région rouge du spectre cométaire à la bande α de NH_3 ne paraissant pas satisfaisante, nous proposons d'attribuer un certain nombre de bandes observées entre 5 900 et 6 800 Å à une molécule carbonée, vraisemblablement identique à celle qui est responsable de l'émission du groupe 4 050.

Nous avons pu photographier le spectre de la comète *Mrkos* 1955, le 18 juin 1955. La pose a été faite de 1 h 10 m à 2 h 10 m T. U., sur plaque Eastman Kodak 103 *a*-F, à l'aide du spectrographe à un prisme de flint, attaché au télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence. La dispersion est de 300 Å/mm vers 6 500 Å. L'image de la fente du spectrographe sur la plaque était de 15 μ environ. L'emploi d'une fente fine (inférieure au grain de la plaque) permettait d'affaiblir notablement l'intensité du spectre continu.

La magnitude de la comète était un peu supérieure à 6 et sa distance au soleil de l'ordre de 0,64.

Ce spectre contient la bande 3 883 de CN, les bandes de C_2 et un important groupe situé entre 5 900 et 6 800 Å. Dans cette région, le spectre de la tête des comètes est, comme on le sait, d'une structure complexe. On a généralement cherché à identifier ce groupe à la bande α du spectre de NH_3. Il nous a paru difficile de maintenir cette identification, tout au moins pour les bandes les moins fortes, la comparaison de la répartition d'intensité des spectres cométaires à ceux obtenus avec NH_3 au labora-

toire dans diverses conditions expérimentales (¹) ne paraissant pas satisfaisante, comme on l'avait déjà signalé.

La structure complexe de ces bandes rouges suggère que l'émetteur est une molécule polyatomique. Leur aspect rappelle celui du groupe 4 050 de la molécule C_3. Nous avons donc cherché si les deux groupes possédaient une structure semblable.

Les longueurs d'onde des radiations les plus intenses des bandes rouges, que nous appellerons groupe 6 620, sont portées dans la colonne 1 du tableau, les nombres d'onde correspondants figurent dans la colonne 2; la colonne 3 donne les nombres d'onde obtenus en ajoutant 9 578 cm^{-1} aux nombres de la colonne précédente; les longueurs d'onde correspondant à ces dernières valeurs sont inscrites dans la colonne 4. Enfin, la colonne 5 contient les longueurs d'onde du groupe 4 050 tel qu'il est observé dans les comètes.

On voit que la correspondance est assez bonne, compte tenu du manque de précision dans le domaine observé et de la dispersion des mesures des divers observateurs pour le groupe 4 050.

6 507	15 364	24 942	4 008	4007	16 984	5 886	(5 895)
6 529	15 312	24 890	4 016	4013 4017 4021	16 932	5 904	5 904
6 553	15 256	24 834	4 025	4026	16 876	5 924	(5 933)
6 583	15 183	24 764	4 037	4039	16 806	5 948	5 945
6 603	15 140	24 718	4 044	4043	16 760	5 965	5 964
6 618	15 106	24 684	4 050	**4051**	16 726	5 977	**5 977–5 979**
6 645	15 045	24 623	4 060	4060	16 665	5 999	5 937–6 000
6 672	14 984	24 562	4 070	4068	16 604	6 021	6 020
6 686	14 952	24 530	4 075	4074	16 572	6 032	6 028
6 751	14 808	24 386	4 100	4100	16 428	6 085	6 083

La colonne 6 du tableau a été obtenue en ajoutant 1620 cm^{-1} aux nombres de la deuxième colonne, la colonne 7 donne les longueurs d'onde correspondant à ces nombres d'onde et la dernière colonne, les longueurs d'onde mesurées dans le spectre de la comète *Mrkos*. On constate que le groupe de bandes centré sur 5 978 Å doit être émis par la même molécule.

La différence de 1620 cm^{-1}, existant entre les nombres d'onde de ces deux groupes de bandes, est voisine de la fréquence de vibration 1640 cm^{-1} du groupement —C=C— et de la constante $\omega_0 = 1615$ cm^{-1} de la

(¹) W. B. Rimmer, *Proc. Roy. Soc. London*, A, 103, 1923, p. 696; P. Swings, A. Mc Kellar et R. Minkowski, *Astrophys. J.*, 98, 1943, p. 142; C. Fehrenbach et G. Courtès, *Ann. Astrophys.*, 12, 1949, p. 66; P. Proisy, *Ann. Phys.*, 8, 1953, p. 5; J. Dufay, *Comptes rendus*, 222, 1946, p. 51.

molécule C_3 au niveau fondamental. La molécule responsable de ces émissions renferme donc très probablement le groupement —C=C—.

Dans un travail précédent sur la molécule C_3 et le groupe 4 050 Å, nous avons signalé quelques niveaux électroniques susceptibles d'être formés à partir de trois atomes C (^3P). La transition entre deux niveaux excités fournit une valeur de 14 860 cm^{-1}, soit 6 720 Å, justement dans la région des nouvelles bandes cométaires. Le calcul de termes électroniques de la molécule C_3 présente ainsi un nouvel intérêt.

ASTROPHYSIQUE. — *Vitesses radiales de l'hydrogène interstellaire en émission des régions* H II *lointaines.* Note de M. **Georges Courtès**, présentée par M. André Danjon.

Les nébulosités étudiées dans cette Note ont été choisies dans une région galactique où l'on peut s'attendre à un fort effet de vitesse radiale négatif, de [illegible] km/s par kiloparsec, dû à la rotation différentielle de la Galaxie. On trouve bien le résultat attendu qui peut être considéré comme une confirmation de la distance de ces astres ([3]).

Ces recherches ont été effectuées avec un étalon de Pérot et Fabry à couches multiples, monté, soit sur une lunette de 15 cm (clichés 34 et 35), soit sur le télescope de 120 cm de l'Observatoire de Haute-Provence pour les autres clichés.

Chaque série de mesures ne correspond pas rigoureusement à la même région; de plus les clichés 34 et 35 ont un champ qui correspond à l'ensemble de la nébuleuse, alors que les autres clichés intéressent en moyenne, un champ de 10′ dans les régions les plus intenses (mesures individuelles espacées d'environ 1′).

Les épaisseurs des étalons étaient les suivantes :

1° 350 μ : pour estimer rapidement le sens et l'ordre de grandeur de la vitesse radiale.

2° 670 et 2000 μ. Les clichés correspondants ont été mesurés au comparateur et donnent les résultats suivants (tableau I) que l'on confronte avec les vitesses radiales des étoiles et des raies d'absorption interstellaires.

Le tableau II donne le détail des mesures pour la meilleure et pour la moins bonne des déterminations. On constate le bon accord des mesures faites avec les deux étalons. Les différences de vitesse d'une mesure à l'autre restent faibles à l'intérieur de chaque nébuleuse ([4]).

([2]) R. Goupil et R. Herman, *Ann. Astrophys.*, 16, 1953, p. 444.

([3]) *Mémoires de la Soc. Roy. des Sciences de Liège*, 4e série, 15, juillet 1954, p. 455.

TABLEAU I.

Rég. H II.	Vitesse radiale: raie Hα.	interst. Wilson.	interst. moyenne G. Münch (²).	Étoile Wilson.	Étoile (⁵).	Type.	Mag.	Distance (K par sec): (³).	rot. diff. (⁴).
IC 1805...	−48,0	− 9	(−47)	−50	HD 15558	O5*f*	7,8	2,0	2,7
IC 1848...	36,4	{ −18,6 { −16,9	(−47)	{ −17 { −40	HD 17505 HD 18326	O7 BO*n*	7,1 7,9	2,0	2,0
NGC 7380...	−47,7	−26,8	(−55)	−35,4	HD 215835	O5*f*	7,8	2,5	3,5
NGC 7635...	−54,8	−22,6	(−55)	−46	HD 225160	O8*e*	8,6	2,8	3,6

TABLEAU II.

Régions H II.	Mesure de l'effet Doppler-Fizeau (Hα).			Régions H II.	Mesure de l'effet Doppler-Fizeau (Hα).	
Étalon ...	670 μ.	670 μ.	2 000 μ.		670 μ.	2 000 μ.
Cliché....	n° 69.	n° 53.	n° 34.		n° 57.	n° 50.
Dates....	3 janv. 1954.	27 déc. 1953.	9 nov. 1953.		29 déc. 1953.	1er déc. 1953.
IC 1805..........	−32,5	−29,4	–	NGC 7 635...	−37,3	−44,0
	−33,7	−32,4	–		−40,9	−45,2
	−36,0	−29,1			−37,5	−48,3
	−34,3	−33,8	–		−39,6	−48,0
	−35,1	−27,8	–		−40,7	−47,4
	−32,8	−32,6	–		−42,2	−42,8
	33,4	−34,4			38,8	48,1
	33,5				38,4	42,8
	−32,2	–	–		–	−45,0
	−32,0	–	–		–	−39,7
	−33,2	–	–		–	−33,5
	−38,7	–				
	−39,0	–	–		–	–
	−35,1	–	–		–	–
	−36,2	–	estimation (sous-exposé)		–	–
Moyenne..........	−34,6	−31,4	−50		−39,4	−44,5
Correct. du mouvement de la Terre.	−15,2	−12,9	+ 4		−15,2	−10,5
Vitesses radiales...	−49,8	−44,3	−46		−54,6	−55,0
IC 1 848 Cliché...	n° 58	–	n° 35	NGC 7 380...	n° 54	n° 46
Vitesses radiales...	−32,7	–	−39,6		−47,5	−47,9

(²) *P. A. S. P.*, 1953, p. 182.

(³) MORGAN, SHARPLESS AND OSTERBROOCK. *Sky and Telescope*, avril 1952, p. 138.

(⁴) *Statistical Astronomy* (Trumpler and Weaver), 3, n° 22, p. 274 et 6, n° 27, p. 577.

(⁵) STEWART, SHARPLESS *Ap. J.*, 118, 1953, p. 152; HUGH M. JOHNSON, *Ap. J.*, 118, 1953, p. 370.

Il est intéressant de comparer ces fortes vitesses négatives aux résultats obtenus par G. Münch avec les raies d'absorption interstellaire (²).

Dans une Note précédente (⁶), une erreur s'est glissée dans le signe de la correction du mouvement de la Terre, la troisième colonne du tableau II est inexacte, *il faut lire :*

	Vitesse radiale.		Vitesse radiale.
1. NGC 1499	+ 2,8	6. IC 434	+36,4
2. IC 405	+17,2	7.	+38,5
3.	+15,5	8. NGC 7000	−13,5
4.	+24,7	9.	−18,5
5.	+26,1	10. λ *Ori*	+31,2
		11. ζ *Oph*	− 4

A l'exclusion peut-être de λ *Ori*, de IC 1805 et de IC 1848, la vitesse radiale des nébuleuses ne peut être considérée comme identique à celle des étoiles, il convient toutefois de remarquer que les régions H II appartenant au bras spiral lointain ont, en moyenne, une différence étoile-nébuleuse plus faible.

THERMODYNAMIQUE. — *La pression interne des liquides.*

Note de M. Constantin Sălceanu, présentée par M. Pierre Chevenard.

On sait que les liquides possèdent une grande pression interne. Quantitativement, l'équation de van der Waals ne se trouve pas dans une corrrespondance parfaite avec les propriétés réelles de l'état liquide, de même que la valeur de cette pression, déduite par cette voie pour divers liquides, ne concorde pas avec celle déduite par des considérations thermodynamiques ou cinétiques.

Dans la présente Note nous essayons de donner une autre interprétation de cette constante physique. Elle part d'une relation établie par nous entre la tension superficielle γ, le nombre des molécules (particules) par *unité de longueur* et le coefficient de compressibilité du liquide β :

$$\gamma = C\,\frac{\left(\frac{N.d}{M}\right)^{\frac{2}{3}}}{\beta^{\frac{1}{2}}},$$

où N est le nombre d'Avogadro, M la masse moléculaire, et d la densité du liquide (¹).

(⁶) *Comptes rendus*, **238**, 1953, p. 1971. Cette erreur a été déjà corrigée au colloque de Liége (¹).

(¹) C. Salceanu, *Z. Phys. Chem.*, (A), **187**, 1940, p. 170-174.

Il est intéressant de constater que la constante C a les dimensions d'une charge électrostatique, c. g. s. u. é. s.

$$[C] = M^{\frac{1}{2}} L^{\frac{3}{2}} T^{-1}$$

et garde une valeur constante ($C = 1,4 . 10^{-4}$ u. é. s.) pour les liquides qui ne présentent pas une conductibilité électrique notable.

En émettant l'hypothèse que la pression interne des liquides est proportionnelle aux nombres de particules par *unité de surface* et en admettant que la tension superficielle et la pression interne ont une origine commune (attraction de nature électrique) nous pouvons supposer que le facteur de proportionnalité C est le même pour les deux grandeurs. Dans ce cas, l'expression de la pression interne prend la forme

$$p_i = C \frac{\left(\frac{N.d}{M}\right)^{\frac{2}{3}}}{\beta^{\frac{1}{2}}},$$

où β doit être affecté par l'exposant 1/2, le rapport entre γ et p_i étant une longueur, comme dimension.

La pression interne sera calculé à l'aide de la relation suivante :

$$p_i = \gamma \left(\frac{N \times d}{M}\right)^{\frac{1}{3}}.$$

Le tableau suivant totalise les valeurs trouvées pour la pression interne de quelques liquides, calculées à l'aide de notre formule.

Liquide ($t = 20°$C).	M.	d.	p_i(atm).
Eau	18	1,00	2310
Alcool éthylique	46	0,79	478
Mercure	200	13,54	15800
Glycérine	92	1,25	1240
CCl_4	154	1,6	487
Éther éthylique	74	0,72	300
Benzène	78	0,89	532
Aniline	93	1,02	780
CS_2	76	1,26	665
Acétone	58	0,78	463
Nitrobenzène	123	1,204	887

Une justification globale de nos résultats est fondée sur les considérations suivantes : la pression interne du liquide qui est force/surface, reste proportionnelle à l'énergie de l'unité de volume du liquide, nécessaire pour apporter le liquide à étudier d'un premier saut jusqu'à son point d'ébullition (T), plus l'énergie latente d'anéantissement des forces intermoléculaires qui apporte le liquide à l'état de vapeur. Cette énergie sera :

$$c(T - t_0)\, d + \lambda d = Q \text{ cal/cm}^3.$$

où c est la chaleur spécifique du liquide, t_0 la température initiale et λ la chaleur latente de vaporisation.

Le tableau suivant montre les rapports des pressions internes de l'eau et du liquide qui doivent être comparables aux rapports de leurs énergies par unité de volume, calculés à l'aide de la relation figurée plus haut :

$\frac{\text{eau}}{\text{liquide}}$.	$\frac{p_i(\text{eau})}{p_i(\text{liquide})}$.	$\frac{Q(\text{eau})}{Q(\text{liquide})}$.
Éther éthylique	7,5	8,7
Acétone	4,8	5,2
CCl_4	4,9	6,4
Benzène	4,7	6,3
CS_2	3,5	5,2
Alcool éthylique	4,8	3,2
Nitrobenzène	2,6	3

MAGNÉTISME. — *Appareil pour la mesure de l'intensité du champ magnétique terrestre*. Note (*) de M. **Raymond Birebent**, transmise par M. Charles Camichel.

Utilisant une méthode de mesure des champs magnétiques, déjà exposée dans une précédente Note [1], l'auteur a réalisé un appareil spécialement adapté à la mesure du champ magnétique terrestre.

L'appareil représenté schématiquement sur la figure est constitué de la manière suivante.

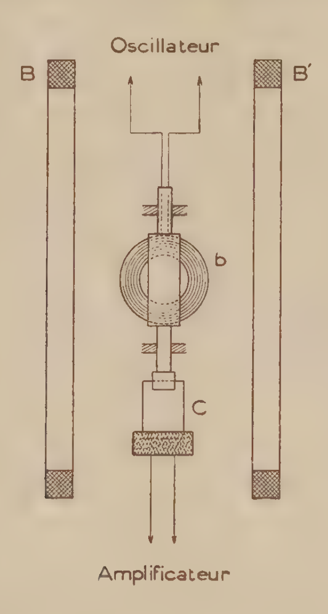
Une bobine b, alimentée en courant alternatif et pouvant pivoter autour d'un de ses diamètres, est solidaire d'un cristal piézoélectrique C dont l'autre extrémité est encastrée. Cette bobine, orientée de manière que son plan soit parallèle au plan du méridien magnétique, impose au cristal une torsion dont le sens s'inverse à chaque alternance du courant, ce qui engendre une tension alternative qu'on amplifie. On compense alors l'action du champ terrestre par un champ de sens inverse créé par deux bobines d'Helmholtz BB′, dont l'axe commun est perpendiculaire à l'axe de rotation de la bobine b. L'intensité du champ magnétique compensateur pouvant être aisément calculée à partir des caractéristiques des bobines BB′ et de l'intensité du courant continu qui les parcourt, l'ampèremètre qui mesure ce courant peut dès lors être gradué directement en œrsteds.

La mesure de l'intensité du champ terrestre se ramène ainsi à régler le courant dans les bobines compensatrices jusqu'à ce qu'on ait une tension nulle à la sortie de l'amplificateur.

L'appareil est mobile autour de deux axes, l'un vertical, l'autre hori-

(*) Séance du 18 juillet 1955.

zontal. Par rotation autour de l'axe vertical on l'oriente de manière que le plan de la bobine *b* soit parallèle au plan du méridien magnétique. Si l'axe de rotation de la bobine *b* est alors vertical, la mesure donne la valeur



de la composante horizontale du champ magnétique terrestre. Pour mesurer la composante verticale il suffit de faire tourner l'appareil de 90° autour de l'axe horizontal, de manière que l'axe des bobines d'Helmholtz devienne vertical, l'axe de rotation de la bobine *b* étant alors horizontal.

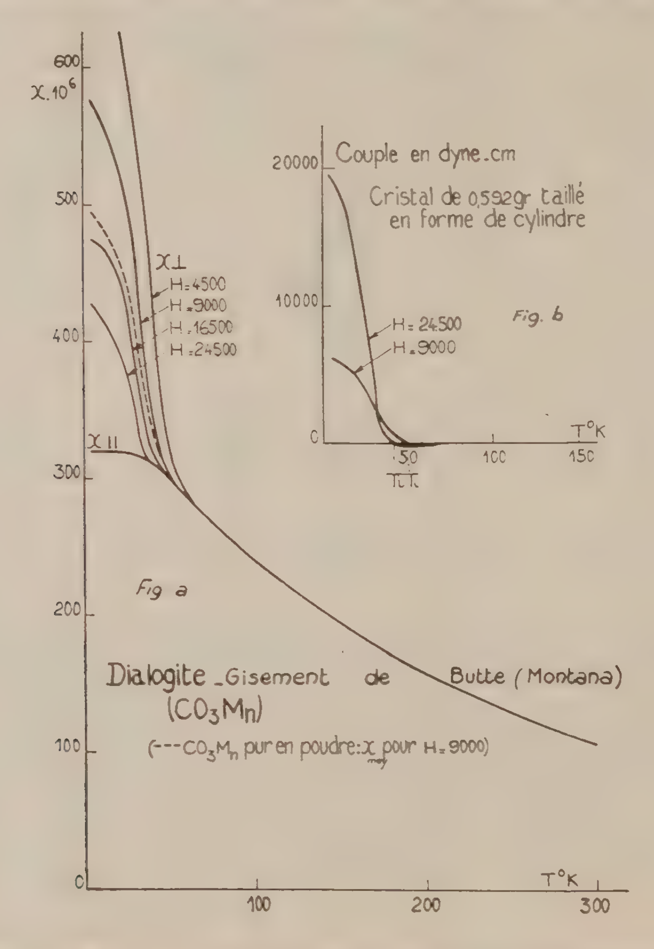
Un premier appareil de dimensions réduites a été réalisé suivant ce principe. La bobine mobile est simplement alimentée par un vibreur du type Larsen; malgré les faibles dimensions de cette bobine (diamètre moyen 20 mm), on peut atteindre une sensibilité du 1/100e d'œrsted. Il paraît donc possible d'accroître notablement cette sensibilité en augmentant les dimensions, ce qui ne présente aucun inconvénient dans le cas du champ magnétique terrestre.

MAGNÉTISME. — *Susceptibilités magnétiques principales d'un cristal de dialogite* (CO_3Mn). Note (*) de MM. **Henri Bizette** et **Belling Tsaï**, présentée par M. Gaston Dupouy.

Nous avons déterminé, entre la température ordinaire et les températures de l'hélium liquide, les valeurs des susceptibilités principales d'un cristal

(*) Séance du 18 juillet 1955.

particulièrement pur et transparent de dialogite provenant du gisement de Butte (Montana) et avons ainsi étendu aux basses températures les mesures antérieures de K. S. Krisnan et S. Barnejee (¹) effectuées entre 300 et 550° K.



Entre 293 et 100° K, les susceptibilités $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ bien que très voisines, ne suivent pas la loi de Curie-Weiss; l'anisotropie magnétique $\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}$ est positive. Lorsque la température s'abaisse, les valeurs de $\chi_{\parallel}$ et $\chi_{\perp}$ commencent à s'écarter nettement l'une de l'autre à partir de 100° K, puis elles varient en fonction de la température et du champ suivant des lois toutes différentes (*fig. a*). $\chi_{\parallel}$, indépendante du champ, tend à devenir constante, ses valeurs étant sensiblement les mêmes dans l'hydrogène et l'hélium liquides. Au contraire, aux températures inférieures à 60 °K, χ_{T} décroît quand le champ

(¹) *Z. Kryst.*, 99, 1938, p. 499.

augmente et continue à s'élever quand la température diminue. Il en résulte que l'anisotropie magnétique change de signe à une température T_i fonction du champ appliqué, d'autant plus basse que le champ est plus élevé (*fig. b*).

Si l'on dispose le cristal dans un champ magnétique horizontal uniforme de façon que son axe ternaire puisse tourner autour d'un axe vertical, on constate que le couple qui s'exerce sur le cristal lorsque son axe ternaire est à 45° du champ n'est pas proportionnel au carré de l'intensité du champ, mais qu'il est sensiblement proportionnel à H. Bien que présentant des propriétés magnétiques différentes, les cristaux de dialogite, comme ceux de sidérose, s'orientent à la température ordinaire de façon que leur axe ternaire soit parallèle au champ, aux basses températures de façon que leur axe ternaire soit perpendiculaire au champ. En accord avec les résultats obtenus sur le cristal, la courbe représentant la susceptibilité moyenne mesurée sur une poudre cristalline pure de CO_3Mn, préparée en mélangeant à 200°C dans une atmosphère de CO_2, à la pression de 100 kg/cm², des solutions de CO_3HNH_4 et de $MnCl_2$, ne présente pas de maximum.

J. Becquerel, W. J. de Haas et J. van der Handel (²) ont mesuré à une seule température, 1,54°K, le pouvoir rotatoire magnétique suivant l'axe d'un cristal de dialogite renfermant 0,07 % de fer, et par suite (si l'on suppose que tout le fer est à l'état ferreux) 0,145 pour cent de CO_3Fe. Nos résultats montrent que le pouvoir rotatoire magnétique de CO_3Mn ne peut s'exprimer en fonction de la température par une formule du type proposé par Van Vleck et Penney (³). Il est vraisemblable que les valeurs trouvées par J. Becquerel ne se rapportent pas aux ions Mn^{2+}, mais aux ions Fe^{2+} que renferme le cristal étudié.

RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE. — *Effet d'échange dans la résonance paramagnétique des charbons.* Note (*) de M. **Jean Uebersfeld**, transmise par M. Jean Cabannes.

L'interaction d'échange entre deux spins électroniques identiques $\vec{S}_1$ et $\vec{S}_2$ est due au recouvrement des fonctions d'onde électroniques; elle a pour expression

$$W = J\vec{S}_1.\vec{S}_2,$$

où J est l'intégrale d'échange qui est une fonction très rapidement décroissante de la distance des deux spins (¹).

(²) *Leid. Comm.*, n° 218, 1931.

(³) *Phil. Mag.*, (7), 17, 1934, p. 961.

(*) Séance du 18 juillet 1955.

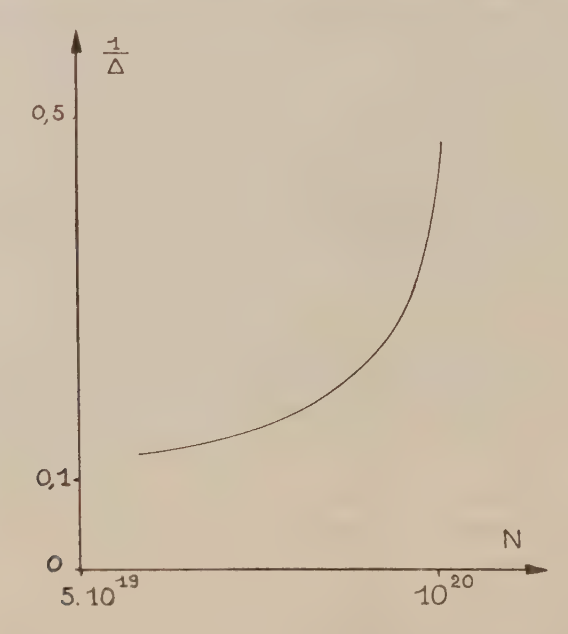
(¹) J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.*, 74, 1948, p. 1168.

L'interaction d'échange a pour effet de réduire la largeur de la raie de résonance paramagnétique électronique et Anderson et Weiss ont montré théoriquement ([2]) que l'ordre de grandeur de la largeur Δ de la raie est donnée par

$$\Delta = g\beta \frac{<\Delta H^2>}{J}, \tag{1}$$

où β est le magnéton de Bohr, g le facteur de Landé et $<\Delta H^2>$ le second moment de la raie que l'on obtiendrait s'il n'y avait pas d'échange. La faible largeur des raies de résonance paramagnétique des radicaux libres est attribuée à un effet d'échange.

L'action de l'oxygène sur les charbons ([3]), ([4]) permet une mise en évidence directe de l'effet d'échange : la concentration des radicaux libres dans certains charbons est une fonction décroissante de la pression d'oxygène qui règne au-dessus du charbon ; on peut donc, en faisant varier la pression d'oxygène, faire varier la concentration des radicaux et, par suite, l'intensité de l'effet d'échange s'il existe.



La largeur de la raie de résonance magnétique, si elle était due aux seules interactions dipolaires, devrait croître avec la concentration des radicaux ; en réalité, pour des concentrations croissant de 5.10^{19} à 10^{20} radicaux par gramme

([2]) P. W. Anderson et P. R. Weiss, *Rev. Mod. Phys.*, 26, 1953, p. 269.

([3]) J. Uebersfeld et E. Erb, *J. Phys. Rad.*, 16, 1955, p. 340.

de charbon la largeur Δ décroît de 7 à 2 gauss. Ce fait est en accord qualitatif avec la formule (1), l'intégrale d'échange devant croître avec la concentration.

La figure ci-contre montre les variations de $1/\Delta$ (exprimées en gauss^{-1}) en fonction du nombre N des radicaux libres par gramme de charbon, pour un charbon de sucre carbonisé à 650° C.

La courbe donne l'allure des variations de $J/g\beta\langle\Delta H^2\rangle$.

La théorie d'Anderson et Weiss prévoit de plus que les raies de résonance rétrécies par effet d'échange ont une forme de Lorentz.

Nous avons vérifié [4] qu'il en était bien ainsi pour les charbons. Une observation analogue a été faite quasi simultanément et indépendamment par J. G. Castle [5].

Des travaux sont encore en cours pour préciser dans différents cas la valeur de l'intégrale d'échange.

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Transitions à plusieurs quanta électromagnétiques.* Note (*) de MM. **Jean Margerie** et **Jean Brossel**, transmise par M. Jean Cabannes.

On sait qu'une transition entre deux niveaux atomiques de nombre quantiques magnétiques (m) et $(m+1)$ est provoquée par un champ magnétique de radiofréquence H_1, perpendiculaire au champ permanent H_0 et tournant dans le sens du courant magnétisant.

Si H_1 est un champ linéaire, on le décompose en deux composantes tournant en sens inverse, dont l'une produit la transition, l'autre étant «inactive». Le calcul de la probabilité de transition, par F. Bloch, A. Siegert [1] a cependant montré que, dans ce cas, la résonance était déplacée; l'effet correspondant a été effectivement observé [2].

La solution de l'équation de Schrödinger correspondant à ce cas a été reprise récemment [3], les calculs n'étant pas limités au premier ordre. Le système quantique étant en fait soumis à deux sortes de photons (ω) et $(-\omega)$ transportant respectivement $(+1)$ et (-1) unités de moment cinétique, on trouve alors, outre la transition classique $\omega=\omega_0$, les transitions $3\omega=\omega_0$, $5\omega=\omega_0$, ...

La transition $3\omega=\omega_0$ par exemple (*fig.* 1*a*) fait intervenir 2 photons circulaires droits et un photon circulaire gauche; les bilans d'énergie et de

---

(4) J. Uebersfeld, *Thèse de doctorat*, Paris 1955 (sous presse).

(5) *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **30**, 1955, p. 41.

(*) Séance du 11 juillet 1955.

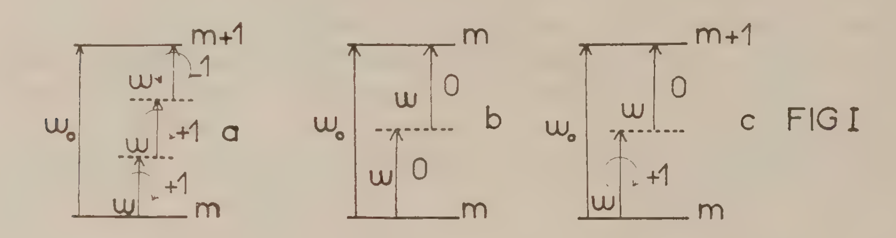
(1) *Phys. Rev.*, 1940, **57**, p. 522.

(2) J. Brossel et F. Bitter, *Phys. Rev.*, **86**, 1952, p. 308.

(3) J. Winter, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 375.

moment cinétique sont ainsi satisfaits et seules les transitions a un nombre impair de quanta sont possibles.

Une transition $\Delta m = 0$, induite par un champ H_1 parallèle à H_0 (*fig.* 1*b*) ne fait intervenir que des photons transportant 0 unité de moment cinétique. On peut prévoir, et le calcul confirme [3] que de telles transitions sont possibles avec un nombre quelconque n de photons $n\omega = \omega_0$.



Enfin, si le champ de radiofréquence H_1 contient à la fois des composantes perpendiculaires et parallèles à H_0, une transition $\Delta m = +1$ peut se faire par absorption simultanée des deux types de photons (*fig.* 1*c*) si bien que la relation $n\omega = \omega_0$ est valable avec n pair ou impair.

L'expérience a été réalisée sur la vapeur saturante de sodium orientée optiquement [4]. Le champ oscillant H_1 était incliné sur le champ H_0. Les transitions observées étaient les transitions basse fréquence $\Delta m = 1$ de l'état fondamental du sodium. On se trouve donc dans le dernier cas envisagé (fréquence employée : 1,206 mc/s).

La figure 2 montre les résonances observées pour des intensités croissantes de radiofréquence. Outre la résonance $\omega = \omega_0$ des résonances plus fines apparaissent en $2\omega = \omega_0$, $3\omega = \omega_0$, $4\omega = \omega_0$.... La résonance à quatre quanta n'apparaît que pour les fortes intensités de H_1. On note un déplacement des résonances vers les bas champs : il s'agit du déplacement Bloch-Siegert de ces raies.

On pourrait penser que ces raies sont des transitions à un photon provoquées par les harmoniques 2ω, 3ω, 4ω fournis par l'émetteur; ceux-ci étaient très faibles dans notre cas. En disposant sur la ligne alimentant les bobines un filtre ajustable on pouvait réduire considérablement leur intensité, l'intensité des résonances correspondantes, même loin de la saturation, demeure inchangée. Elles sont donc provoquées par le fondamental ω.

En outre, si ces raies étaient provoquées par les divers harmoniques, leur largeur serait une mesure de l'intensité de l'harmonique correspondant. L'effet Bloch-Siegert correspondant à la largeur observée des raies, calculé dans

---

[4] J. Brossel, B. Cagnac et A. Kastler, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 984; J.-P. Barrat et coll., *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 1196.

l'hypothèse précédente est de 1/100e à 1/1000e de l'effet observé. Par contre, ce dernier est tout à fait de l'ordre de grandeur de ce que l'on attend pour une raie à plusieurs quanta.

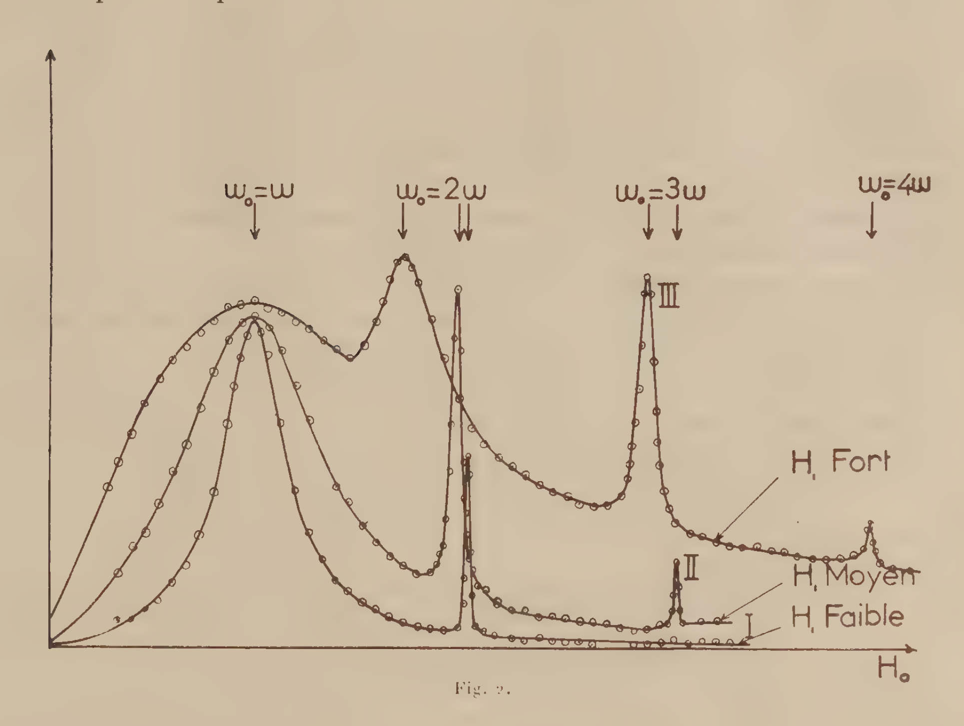


Fig. 2.

Il est à noter que les transitions précédentes sont de nature assez différente de celle des raies à plusieurs quanta observées sur la vapeur orientée de Na ([4]) (raies pour lesquelles $\Delta m = 2$, 3 ou 4 ne faisant intervenir qu'un seul type de quanta ω et nécessitant, pour se produire, la présence de niveaux atomiques intermédiaires). Par contre, elles sont semblables, en nature, aux transitions $\Delta m = 2$, observées par V. Hughes et L. Grabner ([5]).

SPECTROSCOPIE HERTZIENNE. — *Étude de transitions faisant intervenir plusieurs quanta entre deux niveaux atomiques.* Note (*) de M. **Jacques Winter**, transmise par M. Jean Cabannes.

Études d'abord le cas de transitions dipolaires magnétiques induites par un champ oscillant (H_0 fixe étant dirigé suivant Oz). L'hamiltonien de la

([5]) *Phys. Rev.*, **79**, 1950, p. 829.

(*) Séance du 18 juillet 1955.

perturbation est

$$\mathcal{H} = \gamma_J \vec{H'}.\vec{J} + \gamma_I \vec{H'}.\vec{I} \tag{1}$$

avec

$$\vec{H'} = H_x \cos\omega t\, \vec{i} + H_y \cos(\omega t - \varphi)\vec{j} + H_z \cos(\omega t - \psi)\vec{k}. \tag{2}$$

On traite en général le cas ou le système est soumis à l'action d'un seul type de photons.

Si $H_x = H_y$; $H_z = 0$: $\varphi = \pi/2$ (champ tournant perpendiculaire à H_0), la perturbation précédente induit des transitions $|m\rangle \rightarrow |m+1\rangle$.

On envisage le cas où le système est soumis à l'action d'un champ oscillant (2) c'est-à-dire à l'action simultanée de plusieurs photons.

Étudions les cas suivants :

a. $H_z = 0$, $H_x \neq H_y$, $\varphi = \pi/2$ l'atome est soumis à deux vibrations circulaires inverses. On trouve qu'il y a résonance pour $(2p+1)\omega = \omega_0$.

b. $H_x \neq H_y \neq H_z \neq 0$. Les transitions $|m\rangle \rightarrow |m\rangle$ ou $|m\rangle \rightarrow |m+1\rangle$ se produisent pour $p\omega = \omega_0$, avec p quelconque.

Dans le cas *a*, l'équation d'évolution a la forme

$$i\dot{C}_a = \omega_0 C_a + (K_+ e^{i\omega t} + K_- e^{-i\omega t})C_b; \qquad i\dot{C}_b = (K_+^* e^{-i\omega t} + K_-^* e^{i\omega t})C_a; \tag{3}$$

équation dans laquelle

$$\hbar\omega_0 = E_a - E_b \quad \text{et} \quad K_+ = \frac{1}{4}(H_x + iH_y)G; \qquad K_- = \frac{1}{4}(H_x - iH_y)G,$$

$$G = \{\gamma_J\langle a|J_x \pm iJ_y|b\rangle + \gamma_I\langle a|I_x \pm iI_y|b\rangle\}.$$

Pour résoudre (3) on pose

$$C_b = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_b^{(2m)}, \qquad C_a = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} C_a^{(2m+1)},$$

tel qu'un $C_b^{(2m)}$ soit couplé aux $C_a^{(2m\pm1)}$ par un seul terme K. on obtient ainsi un système d'une infinité d'équations équivalant à (3)

$$\begin{cases} i\dot{C}_b^{(2m)} = K_+^* C_a^{(2m+1)} e^{-i\omega t} + K_-^* C_a^{(2m-1)} e^{+i\omega t}, \\ i\dot{C}_a^{(2m+1)} = \omega_0 C_a^{(2m+1)} + K_+ C_b^{(2m)} e^{i\omega t} + K_- C_b^{(2m+2)} e^{-i\omega t}. \end{cases} \tag{4}$$

Si l'on fait le changement de variables

$$K_a^{(2m+1)} = C_a^{(2m+1)} e^{-i(2m+1)\omega t} \qquad \text{et} \qquad K_b^{(2m)} = C_b^{(2m)} e^{-2im\omega t};$$

on trouve

$$\begin{cases} i\dot{K}_b^{(2m)} = (-2m\omega)K_b^{(2m)} + K_+^* K_a^{(2m+1)} + K_-^* K_a^{(2m-1)}, \\ i\dot{K}_a^{(2m+1)} = [\omega_0 - (2m+1)\omega]K_a^{(2m+1)} + K_+ K_b^{(2m)} + K_- K_b^{(2m+2)}. \end{cases} \tag{5}$$

Les solutions de (5) sont de la forme $e^{iE_i t}$, E_i étant une des racines de l'équation séculaire du système (5).

Des études précédentes ([1]) ont montré qu'il y a résonance quand l'équation séculaire est presque dégénérée et ceci se produit quand deux termes diagonaux deviennent égaux, donc pour $\omega_0 = (2p+1)\omega$. Cas envisagé par Bloch et Siegert ([2]).

Dans le cas b l'équation d'évolution devient

$$(6) \qquad \begin{cases} i\dot{C}_a = (\omega_0 + A_0 \cos\omega t) C_a + (K_+ e^{i\omega t} + K_- e^{-i\omega t}) C_b, \\ i\dot{C}_b = B_0 \cos\omega t \, C_b + (K_+^* e^{-i\omega t} + K_-^* e^{i\omega t}) C_a, \end{cases}$$

$$A_0 = H_z \langle a | \gamma_j J_z + \gamma_i I_z | a \rangle; \qquad B_0 = H_z \langle b | \gamma_j J_z + \gamma_i I_z | b \rangle,$$

K_+ et K_- ayant la même valeur que dans le cas a pour les transitions $|m\rangle \to |m+1\rangle$ et $2K_- = 2K_+ = H_z \langle a | \gamma_j J_z + \gamma_i I_z | b \rangle$ pour les transitions $|m\rangle \to |m\rangle$. Afin d'éliminer les termes diagonaux dépendant du temps dans (6), posons

$$C_a = K_a \exp\left(\frac{iA_0}{\omega} \sin\omega t\right); \qquad C_b = K_b \exp\left(\frac{iB_0}{\omega} \sin\omega t\right).$$

(6) devient

$$(7) \qquad \begin{cases} i\dot{K}_a = \omega_0 K_a + K_b (K_+ e^{i\omega t} + K_- e^{-i\omega t}) \exp\left\{\frac{i}{\omega}(B_0 - A_0) \sin\omega t\right\}, \\ i\dot{K}_b = K_a (K_+^* e^{-i\omega t} + K_-^* e^{i\omega t}) \exp\left\{\frac{i}{\omega}(A_0 - B_0) \sin\omega t\right\}, \end{cases}$$

l'exponentielle se développe en une somme de fonctions circulaires

$$\exp\left\{\frac{i}{\omega}(B_0 - A_0) \sin\omega t\right\} = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} L_n e^{in\omega t}$$

et l'équation (7) devient :

$$(8) \qquad i\dot{K}_a = \omega_0 K_a + \left[\sum_{n=-\infty}^{+\infty} D_n e^{in\omega t}\right] K_b, \qquad i\dot{K}_b = \left[\sum_{n=-\infty}^{+\infty} D_n^* e^{-in\omega t}\right] K_a.$$

Pour résoudre (8) on opère comme pour (3) mais la présence des harmoniques pairs de ω dans les sommations, nous oblige à poser :

$$K_a = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} K_a^n, \qquad K_b = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} K_b^n,$$

c'est-à-dire à faire intervenir deux fois plus d'équations et l'on peut montrer qu'il y a résonance quand $\omega_0 = n\omega$ (n entier quelconque).

Ces résultats sont en accord avec la conservation de l'énergie et du moment cinétique.

([1]) C. Besset, J. Horowitz, A. Messiah et J. Winter, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 251.

([2]) F. Bloch et A. Siegert, *Phys. Rev.*, 57, 1940, p. 522.

MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE. — *Décapage par attaque ionique en vue d'observations métallographiques au microscope électronique à photo-émission*. Note (*) de MM. **E. Louis Huguenin** et **Maurice Gauzit**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons utilisé un montage permettant le traitement dans l'enceinte du microscope d'un échantillon immédiatement avant son observation. Nous avons utilisé trois méthodes.

1. *Canon d'ions*. — L'objet est bombardé par un faisceau d'ions issu d'un canon classique (¹) (*fig.* 1 *a*), fonctionnant avec de l'air ou avec de l'argon. On peut distinguer quatre zones sur l'objet bombardé (*fig.* 1 *b*). La figure 1 *d* donne la variation des diamètres en fonction de la distance source-échantillon *d*. La zone 1 est en général de couleur brunâtre et empêche toute émission photoélectrique (contamination). L'intérêt de la zone 2 sera montré plus loin. Dans la zone 3, le métal est décapé et donne lieu à une bonne émission photoélectrique (²). La zone 4 profondément attaquée disparaît rapidement avec la distance *d* (*fig.* 1 *d*). La figure 1 *c* représente un échantillon bombardé à $d = 35$ mm.

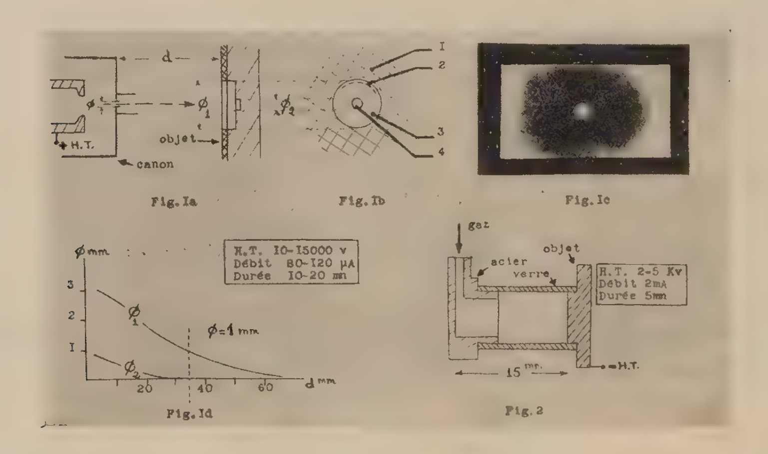


Fig. Ia Fig. Ib Fig. Ic
Fig. Id Fig. 2

Le résultat de l'expérience dépend de la température d'une manière marquée. Vers 300°, la pellicule de contamination commence à se décoller, formant de petites boursouflures. A une température supérieure, la pellicule a entièrement disparu. La figure 3 représente l'image photoélectrique d'un

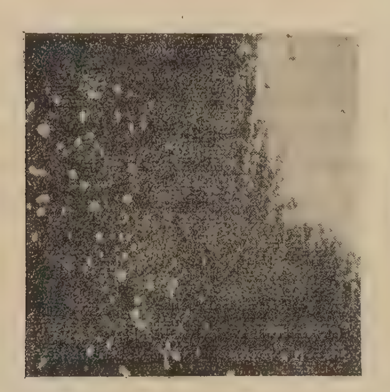
(*) Séance du 18 juillet 1955.

(¹) Hailer, *Wiss. Ver. Siemens*, **17**, 1938, p. 122; Induni, *Helv. Phys. Acta*, **20**, 1947, n° 6, p. 463; Fert, *Comptes rendus*, **238**, 1954, p. 333.

échantillon d'argent bombardé puis chauffé. La zone 3 (décapée) émet intensément; on distingue aussi les boursouflures de la pellicule de contamination qui en éclatant ont révélé le métal sous-jacent émissif.

Si le bombardement a lieu *pendant* le chauffage de l'échantillon (300° environ), la contamination ne se dépose plus. Il semble aussi que la vitesse de décapage dans la zone 3 soit favorisée par une augmentation de la température.

2. *Tube à décharge.* — L'échantillon constitue alors la cathode d'un tube à décharge (*fig.* 2). Nous n'observons aucune contamination; cela tient au fait que l'échantillon est porté à une température élevée, et parfois même fond, et que la simplicité du dispositif et le balayage gazeux éliminent la contamination. Mais l'on n'obtient par cette méthode qu'une émission photoélectrique uniforme, au relief près.



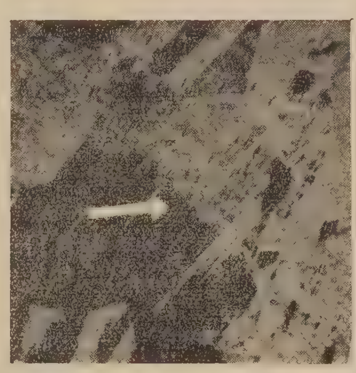




Fig. 3.

Fig. 4.

3. *Pulvérisation dans le tube à décharge suivie d'un bombardement avec le canon.* — La pulvérisation dans le tube à décharge donnnant une surface « propre », nous la contaminons ensuite partiellement par un bombardement avec le canon. On observe alors, dans la zone de transition 2, une contamination sélective [2], qui a pour effet de faire apparaître un contraste en noir et blanc entre les diverses faces cristallines. Ce contraste peut être dosé en graduant le bombardement. Par ailleurs, dans la zone centrale, qui dans la deuxième méthode était uniformément émissive, le bombardement enlève une couche superficielle et des demi-teintes apparaissent. Un chauffage augmente le contraste dans la zone centrale, en même temps que l'on observe une réduction de la zone de transition 2.

---

(2) E. L. Huguenin, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 307.

La figure 4 montre un cristal de cette zone, partiellement contaminé : certains cristaux voisins, ainsi que des macles, présentent un contraste gradué.

SPECTROSCOPIE. — *Contours des raies de Paschen de l'atome d'hydrogène.*

Note (*) de M. **Georges Hepner**, transmise par M. Jean Cabannes.

On étudie le profil des raies de Paschen de l'atome d'hydrogène dans une décharge condensée. On le compare à celui des raies de Balmer et l'on trouve que pour des concentrations électroniques de 10^{16} électrons/cm^3, la théorie de Holtsmark mène à des résultats cohérents.

Le contour des raies de l'hydrogène est très utilisé en Astrophysique pour la détermination de la concentration électronique dans les atmosphères stellaires.

Verwey, Schmahljohann et de Jager ([1]) ont calculé les profils des premières raies de la série de Balmer. Ils ont admis la théorie de Holtsmark et les intensités des composantes Stark données par Schrödinger. Pour les termes élevés de cette série, on se sert généralement d'une approximation indiquée par A. Pannekoek ([2]). Récemment de Jager a mesuré les contours de quelques raies de la série de Paschen dans le spectre solaire ([3]) ; il constate un désaccord avec la théorie de Holtsmark.

Il m'a semblé intéressant de mesurer au laboratoire les contours de ces raies dans une décharge condensée, à l'aide d'un spectromètre infrarouge à cellule PbS.

Résultats. — En admettant que le profil expérimental, dans les ailes, n'est dû qu'à l'action des ions, on peut évaluer le champ interionique « normal » F_0 par comparaison avec le profil Stark théorique $S(\Delta\lambda/F_0)$ ([4]).

Or, $S(\Delta\lambda/F_0) = \Sigma_k (I_k/c_k) W(\alpha/c_k)$ où $\alpha = \Delta\lambda/F_0$, $c_k = \Delta\lambda/F$ et $W(\alpha/c_k)$ est la fonction de Holtsmark. I_k est l'intensité de la composante Stark k.

J'ai calculé les fonctions S pour les raies P_α(4-3) et P_β(5-3), les valeurs numériques des I_k sont empruntées à Ishida ([4]) et ses collaborateurs qui les ont calculées pour He II.

Je représente (*fig.* 1), $\log S(\alpha)$ en fonction de $\log \alpha$ pour P_α et P_β, ainsi que les profils expérimentaux pour ces raies, en portant en ordonnées le logarithme

---

(*) Séance du 18 juillet 1955.

([1]) S. Verwey, *Dis.*, Amsterdam, 1936; P. Schmahljohann, *voir* Unsöld, Physik der Sternatmosphären, 1938; C. de Jager, *Thèse*, Amsterdam, 1952.

([2]) *Monthly Notices*, 98, 1938, p. 694.

([3]) C. de Jager, *Proceedings*, Amsterdam, 55, 1952, p. 153.

([4]) Y. Ishida, S. Hyama et H. Kubota, *Sc. Pap. Chem. Phys. Res. Tokyo*, 31, 1937, p. 265.

de l'intensité et en abscisses $\log(\Delta\lambda)$. La superposition du profil théorique et expérimental dans les ailes, donne alors F_0.

Pour retrouver le profil au centre il faut faire intervenir les chocs électroniques, par une méthode indiquée par H. Griem ([5]).

La figure 2 donne les profils expérimentaux des raies enregistrées. Par leur largeur à mi-hauteur on peut calculer également F_0, ce qui donne un moyen de vérification.

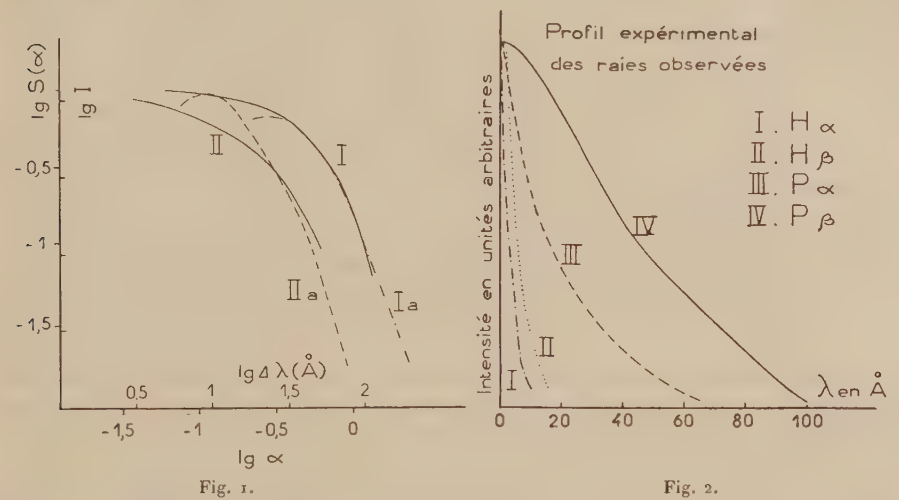


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1. — Comparaison des profils expérimentaux pour $F_0 = 75$ C. G. S. E. S. Courbes I et I_a : profils expérimental et théorique de P_β. Courbes II et II_a : profils expérimental et théorique de P_α.

Les résultats figurent dans le tableau ci-dessous :

Raie	H_α.	H_β.	P_α.	P_β.
F_0 déduit du profil dans les ailes	76	72	90	76
F_0 déduit de la largeur à mi-hauteur	80	60	70	77

F_0 est en unités C. G. S. E. S.

On constate, que dans la limite des erreurs expérimentales, on obtient les mêmes valeurs pour F_0 en utilisant, soit les raies de la série de Balmer, soit les raies de la série de Paschen.

J'en déduis que la concentration est $1,5.10^{16}$ électrons/cm³.

Discussion sur l'application de l'approximation de Pannekoek. — Pour le calcul du profil Stark théorique, de Jager ([3]) s'est servi de l'approximation de Pannekoek ; dans ce cas :

$$J\left(\frac{\Delta\lambda}{s_n F_0}\right) = \frac{1}{2 s_n F_0}\int_\beta^\infty \frac{W(\beta)\,d\beta}{\beta}, \qquad \text{avec} \quad \beta = \frac{F}{F_0} \qquad \text{et} \qquad s_n = \frac{\Delta\lambda'}{\beta F_0},$$

$\Delta\lambda'$ étant l'écartement de la composante extrême.

([5]) *Z. Physik*, 137, 1954, p. 280.

On montre facilement que, si m et n sont respectivement les nombres quantiques du niveau inférieur et supérieur,

$$(1) \qquad s_n = 1{,}60.10^{-4}\left[\frac{m^2 n^2}{m^2 - n^2}\right]^2 [m(m-1) + n(n-1)],$$

s_n est en Å par unité C. G. S. E. S. de champ électrique.

Pour $n = 2$, on trouve bien l'expression donnée par Pannekoek pour la série de Balmer.

La relation (1) donne pour la série de Paschen

$$s_n = 1{,}29.10^{-2}\left(\frac{m^2}{m^2 - 9}\right)^2 [m(m-1) + 6].$$

Les fonctions $S(\alpha)$ permettent, d'autre part, de calculer des s_n empiriques.

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des s_n calculés, les valeurs des s_n empiriques et celle donnée par de Jager ([3]).

Raie.	s_n calculé.	s_n empirique.	s_n de Jager.
P_α	0,818	0,125	–
P_β	0,826	0,46	0,163

On constate, d'une part, que la valeur trouvée est différente de celle donnée par de Jager et que, d'autre part, l'approximation de Pannekoek ne peut être utilisée pour les raies P_α et P_β.

PHYSIQUE MOLÉCULAIRE. — *Calcul de la susceptibilité magnétique des liaisons σ. Application aux liaisons* C—C, C—H, *aux carbures saturés et au radical* CH_2. Note (*) de MM. **Jean Guy** et **Jacques Tillieu**, présentée par M. Jean Cabannes.

1. Le calcul de la susceptibilité magnétique ([1]) des liaisons σ, décrites par un produit de deux fonctions d'onde monoélectroniques φ_0, présentant la symétrie de révolution autour de l'axe Oz, s'effectue à partir des termes de Langevin du tenseur des susceptibilités

$$(1) \qquad \chi^L_{zz} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int (x^2 + y^2)\varphi_0^2\, d\tau.$$

$$(2) \qquad \chi^L_{xx} = \chi^L_{yy} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int (x^2 + z^2)\varphi_0^2\, d\tau = \frac{1}{2}\chi^L_{zz} + \chi^L_{z},$$

avec

$$(3) \qquad \chi^L_{z} = -\frac{e^2}{2mc^2}\int z^2\varphi_0^2\, d\tau$$

(*) Séance du 18 juillet 1955.

([1]) J. Tillieu et J. Guy, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 1203 et 1283.

et du terme correctif paramagnétique

(4) $$\chi^{+}_{xx} = \chi^{+}_{yy} = -\frac{2eh}{\pi mc}\int \varphi_0 f\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)\varphi_0\, d\tau - \frac{h^2}{2\pi^2 m}\int \left|\overrightarrow{\text{grad}} f\right|^2 \varphi_0^2\, d\tau$$

($\chi^{+}_{zz} = 0$ par raison de symétrie).

La fonction réelle $f(x, y, z)$ devrait être solution de l'équation d'Euler rendant (4) minimum, mais cette équation n'admettant pas en général de solution analytique simple, on remplace f par une fonction comportant un certain nombre de paramètres ajustables et présentant la symétrie indiquée par l'équation d'Euler.

Une fonction à un seul paramètre donne de bons résultats pour la molécule d'hydrogène ([2]), et nous prenons ici par analogie

(5) $$f = axz$$

en fixant l'origine des coordonnées au centre de gravité électronique.

Dans ces conditions, le développement de (4) montre que le terme correctif peut être déterminé très simplement à partir des seuls termes de Langevin par la formule

(6) $$\chi^{+}_{xx} = \chi^{+}_{yy} = -\frac{1}{2}\,\frac{(\chi^{L}_{zz} - 2\chi^{L}_{x})^2}{\chi^{L}_{zz} + 2\chi^{L}_{x}}.$$

2. Nous avons appliqué les formules précédentes au calcul effectif des susceptibilités magnétiques des simples liaisons C—C et C—H (hybridation tétraédrique), en adoptant les fonctions d'onde monoélectroniques φ_0 suivantes :

(7) $$\varphi_{CC} = N\,[\varphi_{C_1} + \varphi_{C_2}],$$

(8) $$\varphi_{CH} = N'[\varphi_C + k\varphi_H],$$

où φ_C représente l'orbitale dirigée

$$\varphi_C = \frac{1}{2}\left[\varphi_{2s} + \sqrt{3}\,\varphi_{2p_z}\right] = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\alpha^5}{3\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r_C\, e^{-\alpha r_C} + \left(\frac{3\beta^5}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} r_C \cos\theta_C\, e^{-\beta r_C}\right]$$

et φ_H une orbitale hydrogénoïde 1 s,

$$\varphi_H = \left(\frac{\varepsilon^3}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\varepsilon r_H}.$$

Les coefficients α, β et γ sont :

les valeurs de J. C. Slater ([3]) :

$$\alpha = \beta = \frac{1,625}{a_0}, \qquad \varepsilon = \frac{1}{a_0};$$

([2]) J. Tillieu et J. Guy, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1402.

([3]) *Phys. Rev.*, 36, 1930, p. 57.

ou les valeurs de C. A. Coulson ([4]) établies pour le méthane :

$$\alpha = \frac{2,98}{a_0}, \qquad \beta = \frac{1,62}{a_0}; \qquad \varepsilon = \frac{1}{a_0}.$$

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant (valeurs molaires $\times 10^6$) :

	$-\chi^{L}_{zz}$.	$-\chi^{L}_{z}$.	$-\chi^{L}_{yy}$.	$+\chi^{+}_{yy}$.	$-\chi_{yy}$.	$-\chi$.	$-\Delta$.
Liaison C–C :							
Valeurs de Slater	3,51	2,11	3,87	0,03	3,83	3,73	0,32
Valeurs de Coulson	2,29	3,71	4,86	1,36	3,50	3,10	1,21
Liaison C–H :							
Valeurs de Slater	4,08	2,30	4,33	0,02	4,32	4,24	0,16
Valeurs de Coulson :							
— $k=1$	3,46	2,91	4,64	0,30	4,34	4,05	0,88
— $k=0,943$ ([4])	3,42	2,94	4,65	0,32	4,32	4,02	0,60

$\left(\text{avec } \chi = \frac{2}{3}\chi_{yy} + \frac{1}{3}\chi^{L}_{zz},\ \Delta = \chi_{yy} - \chi^{L}_{zz}\right)$.

3. Ces diverses valeurs permettent de calculer les susceptibilités moyennes des carbures saturés. En tenant compte de la susceptibilité des électrons $1s$ du carbone (0,15), on obtient :

— avec les valeurs de Slater :

$$\chi_{CH_4} = 4\chi_{CH} + \chi_{1s} = (4 \times 4,24) + 0,15 = 17,11,$$
$$\chi_{C_2H_6} = 6\chi_{CH} + \chi_{CC} + 2\chi_{1s} = (6 \times 4,24) + 3,73 + (2 \times 0,15) = 29,47,$$
$$\chi_{CH_2} = \chi_{C_2H_6} - \chi_{CH_4} = 29,47 - 17,11 = 12,36;$$

— avec les valeurs de Coulson :

— pour $k=1$:

$$\chi_{CH_4} = 16,35, \qquad \chi_{C_2H_6} = 27,70, \qquad \chi_{CH_2} = 11,35;$$

— pour $k=0,943$:

$$\chi_{CH_4} = 16,23, \qquad \chi_{C_2H_6} = 27,52, \qquad \chi_{CH_2} = 11,29.$$

Ces résultats théoriques sont en bon accord avec les valeurs fournies par la systématique de Pascal :

— anciennes valeurs ([5]) :

$$\chi_{CH_4} = 17,72, \qquad \chi_{C_2H_6} = 29,58, \qquad \chi_{CH_2} = 11,86;$$

— nouvelles valeurs ([6]) :

$$\chi_{CH_4} = 15,4, \qquad \chi_{C_2H_6} = 26,8, \qquad \chi_{CH_2} = 11,4.$$

([4]) *Trans. Far. Soc.*, 33, 1937, p. 388; *Proc. Phys. Soc.*, 54, 1942, p. 51.

([5]) P. Pascal *in* V. Grignard, *Traité de chimie organique*, 2, p. 553.

([6]) A. Pacault, N. Lumbroso et J. Hoarau, *Cahiers de Physique* n° 43, 1949, p. 54.

Il convient de remarquer que la fonction de Coulson conduit aux résultats les plus proches de l'expérience; elle diffère essentiellement de la fonction de Slater par l'indépendance des coefficients α et β.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Sur la désintégration de* $^{159}_{64}Gd$.

Note (*) de Mme **Nadine Marty**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Désintégration de ^{159}Gd en deux spectres β : β_1, énergie maxima 948 ± 10 keV, aboutissant au niveau fondamental de ^{159}Tb, β_2 énergie maxima 598 ± 8 keV, intensité 16 %, suivi d'un photon de 364 keV très faiblement converti ($\alpha_k \sim 10^{-2}$). Transition au niveau 56 keV < 10 %.

La seule étude détaillée portant sur la désintégration de ^{159}Gd de période 18 h ([1]) signalait l'existence d'un photon de 364 keV émis en cascade avec un spectre β d'environ 0,9 MeV, d'un photon de 57 keV émis en cascade avec un spectre β d'environ 1,1 MeV, les deux photons n'étant pas en coïncidence. D'autre part, par excitation coulombienne du noyau formé $^{159}_{65}Tb$, de spin 3/2, on a mis en évidence des niveaux de rotation à 57 et 136 keV ([2]) se désexcitant par émission de photons de 57, 79 et 136 keV.

Le schéma donné par Jordan et al. étant en contradiction avec le fait qu'on n'observe pas de transition notable au niveau de 136 keV, nous avons repris l'étude de ^{159}Gd par spectrométrie β, spectrométrie γ et coïncidences entre spectromètre β et spectromètre γ. Les sources étaient préparées par irradiation en neutrons lents de Gd_2O_3 très pur, en particulier exempt d'europium. Les irradiations étaient de huit jours, à la pile P_2 de Saclay pour les mesures en coïncidence, de 36 h à la pile Zoë de Châtillon, lorsqu'il était important d'avoir une activité relative faible de $^{161}_{65}Tb$ formé à la suite de la réaction $^{160}Gd + n \rightarrow {}^{161}Gd \xrightarrow[3,6\text{ mn}]{\beta^-} {}^{161}Tb \xrightarrow[7\text{ j}]{\beta^-} {}^{161}Dy$.

Au compteur à scintillation nous avons retrouvé le photon de 364 keV, le photon de 57 keV a une intensité faible et est masqué par la raie X de Tb, la raie γ de 46 keV de ^{161}Tb ainsi que par la raie X très intense de Eu attribuable à la formation de ^{153}Gd qui se désintègre par capture K. Nous n'avons pu mettre en évidence de coïncidences entre le photon de 364 keV et le photon de 57 keV ou la raie X correspondante.

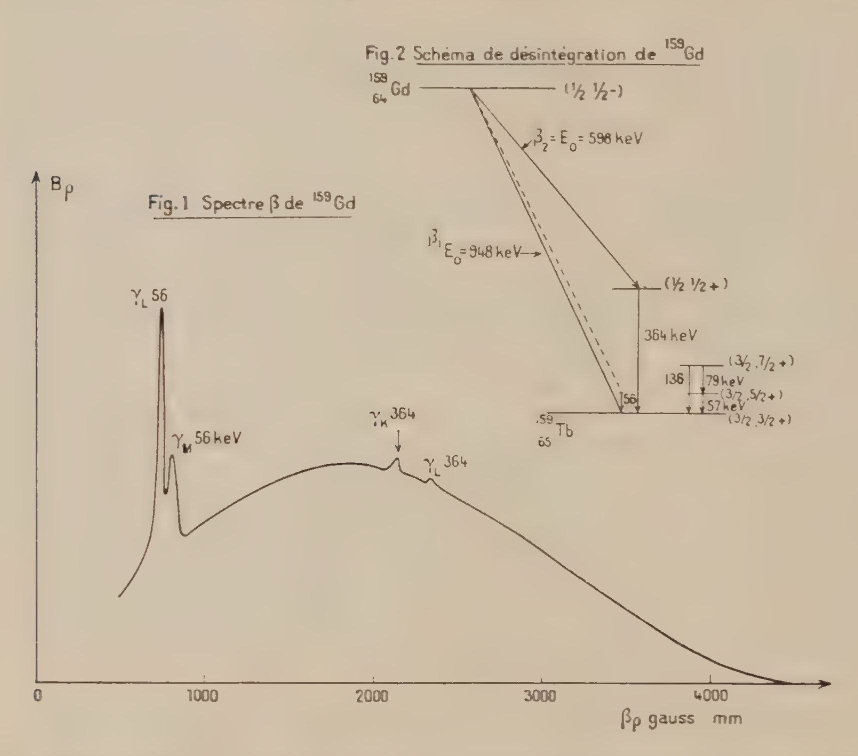
Au spectromètre β, avec des sources minces et des fenêtres de compteur de 120 $\mu g/cm^2$, après déduction de l'activité due à ^{161}Tb, nous avons obtenu un spectre β complexe se décomposant par la méthode des droites de Fermi en deux spectres partiels d'énergies maxima 948 ± 10 keV (intensité 80 %)

(*) Séance du 11 juillet 1955.

([1]) W. C. Jordan, J. M. Cork et B. B. Burson, *Phys. Rev.*, 92, 1953, p. 315.

([2]) D'après Huus et d'après Heydenburg et Temmer (Communication privée de Temmer).

et 630 ± 30 keV (intensité 20 %). L'étude du spectre β en coïncidence avec le photon de 364 keV nous a permis de préciser l'énergie maxima de ce deuxième spectre comme égale à 598 ± 8 keV et son intensité par comparaison avec le spectre β de ^{198}Au fait en coïncidence avec le photon de 410 keV comme égale à 16 %. Ceci conduit pour les deux spectres β à des valeurs de log. *ft* respectivement égales à 6,6 et 6,5 indiquant des interdictions du premier ordre avec ΔJ = 0, ou 1 et changement de parité (*fig.* 1).



On distingue (*fig.* 1) les raies de conversion K et L du photon de 364 keV. Elles sont très faibles et conduisent, compte tenu de l'intensité partielle du spectre β aboutissant à ce niveau, à un coefficient de conversion α_K de l'ordre de 10^{-2} compatible seulement avec une transition E_1, E_2 ou $M_1 + E_2$ à très faible proportion de M_1.

On note aussi les raies de conversion L et M (γ_L et γ_M) correspondant à un photon de 56 ± 1 keV. La raie de conversion L a une intensité faible qui conduit à admettre, pour le spectre β aboutissant à ce niveau, une intensité inférieure à 1/10e de celle du spectre β aboutissant au niveau fondamental. Cette faible intensité n'est pas due à une absorption dans la source car la raie de conversion L du photon de 46 keV de ^{161}Tb, que l'on peut étudier avec la même source, a une intensité relative, par rapport au spectre β correspondant,

de 20 fois supérieure à celle de la raie L du photon de 56 keV. Nous avons vérifié que la raie de conversion L n'était pas en coïncidence avec le photon de 364 keV.

Aucune autre raie de conversion n'ayant pu être distinguée, en particulier dans le domaine d'énergie correspondant à un photon de 79 keV, un tel photon ne peut suivre qu'une transition d'intensité inférieure à 5 % de l'intensité de la transition au niveau fondamental.

L'énergie maxima des spectres β d'une part, la faible intensité du photon de 56 keV d'autre part, nous ont conduit pour la désintégration de ^{159}Gd au schéma représenté sur la figure 2, le choix du spin 1/2 pour le niveau fondamental de ^{159}Gd s'expliquant par le fait que la transition au niveau de 56 keV est faible et qu'aucune raie importante correspondant à une transition au niveau de rotation de spin 7/2 n'a été mise en évidence.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Courbe d'activation du chlore par la réaction* ^{35}Cl(γ, *n*)^{34}Cl* *au voisinage du seuil, à l'aide d'un bétatron de* 22 MeV. Note (*) de MM. **Robert Basile, Claude Schuhl** et **Wilfrid Sebaoun**, transmise par M. Frédéric Joliot.

L'étude de la courbe d'activation de la réaction ^{35}Cl(γ, *n*) ^{34}Cl* présente des cassures à $13{,}13 \pm 0{,}07$ MeV ; $13{,}51 \pm 0{,}07$ MeV ; $13{,}72 \pm 0{,}07$ MeV ; $13{,}89 \pm 0{,}07$ MeV et $14{,}10 \pm 0{,}07$ MeV. La valeur du seuil de la réaction étudiée : $12{,}79 \pm 0{,}07$ MeV permet de calculer la masse de ^{34}Cl égale à $33{,}984.781 \pm 133$ U. M. A. et de retrouver l'énergie maximum du spectre β^+ de ^{34}Cl : $4{,}57 \pm 0{,}16$ MeV.

Nous avons poursuivi l'étude déjà entreprise, au bétatron du Commissariat à l'Énergie atomique, pour mettre en évidence les discontinuités de pente (cassures) des courbes d'activation par réaction (γ, *n*) sur les éléments légers et moyens. Il est en effet intéressant de s'assurer de l'existence de ce phénomène sur les nuclides de numéro atomique croissant. C'est pourquoi après ^{16}O et ^{31}P (1), (2), nous avons examiné le cas de ^{35}Cl.

Les cibles étaient constituées par des pastilles de C_2Cl_6 obtenues en comprimant de la poudre à 30 tonnes/cm². Leurs dimensions étaient : diamètre, 30 mm ; masse, 9 g. L'hexachloréthane a été purifié par M. May du Laboratoire Curie par sublimation puis recristallisation dans l'alcool et dans l'eau. Pour éviter la sublimation du produit pendant l'étude, les pastilles étaient enrobées d'une mince couche de paraffine (de l'ordre de 1/10e de millimètre).

L'activité induite de ^{34}Cl* [état excité de 142 keV du ^{34}Cl, β^+, période de $32{,}40 \pm 0{,}04$ mn (3)] était mesurée au compteur cloche type C. E. A. 13 A 6.

(*) Séance du 11 juillet 1955.

(1) R. Basile et C. Schuhl, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2399.

(2) C. Schuhl et R. Basile, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 2512.

(3) D. Green et J. R. Richardson, *Phys. Rev.*, **96**, 1954, p. 858 (A).

Au-dessous du seuil, l'activité residuelle observée doit être attribuée à ^{38}Cl [β^- de 37,29 ± 0,04 mn (4)] issu de la réaction $^{37}Cl(n, \gamma)^{38}Cl$ induite par les neutrons rapides crees par reaction (γ, n) sur les matériaux de protection.

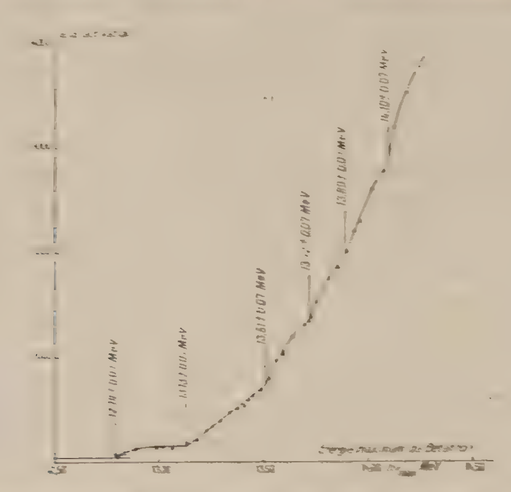


Fig. 1. — Courbe d'activation de la réaction $^{35}Cl(\gamma, n)^{34}Cl^*$ (Basile, Schuhl, Sébaoun).

Les résultats experimentaux sont représentés sur la figure 1 et résumés dans le tableau.

$E - E_S$(MeV)...	–	0,34	0,72	0,93	1,10	1,31
	–	± 0,04	± 0,04	± 0,04	± 0,04	± 0,04
E(MeV).......	12,79	13,13	13,51	13,72	13,89	14,10
	± 0,07	± 0,07	± 0,07	± 0,07	± 0,07	± 0,07

E, énergie des cassures; E_S, seuil de la réaction $^{35}Cl(\gamma, n)^{34}Cl^*$, soit 12,79 ± 0,07 MeV.

Dans la région comprise entre 13,13 et 13,51 MeV, l'existence d'une ou plusieurs autres cassures nous apparait comme probable, mais la stabilite présente du bétatron ne nous permet pas de l'affirmer.

La figure 2 represente la variation de la racine carrée de l'activation en fonction de l'énergie maximum du bétatron. En première approximation, c'est une droite, sauf au voisinage immediat du seuil, comme dans le cas de ^{14}O et de ^{34}P.

La valeur du seuil obtenu : 12,79 ± 0,07 MeV concorde avec la valeur obtenue pour le bilan énergetique de la réaction $^{35}Cl(\gamma, n)^{34}Cl$ ($Q = -12,8$ MeV) de la table des « niveaux energétiques des noyaux legers » de P. M. Endt et J. C. Kluyver (5). Remarquons que la table des énergies de liaison de

(4) J. W. Cobblee et R. W. Atteberry, *Phys. Rev.*, **80**, 1950, p. 917 (L).

(5) *Rev. mod. Phys.*, **26**, 1954, p. 137.

N. Feather (6) ne contient pas la valeur du seuil de la réaction $^{35}Cl(\gamma, n)^{34}Cl$.

Cette valeur nous permet de calculer la masse de ^{34}Cl à partir de la masse de ^{35}Cl de K. T. Bainbridge (7) et de l'énergie d'excitation de $^{34}Cl^*$ (142 ± 3 keV) (8) :

masse de ^{34}Cl = 33,984.781 ± 133 U.M.A.

De la masse de ^{34}Cl et de celle de ^{34}S, nous pouvons déduire l'énergie β^+ maximum de la réaction $^{34}Cl(\beta^+)^{34}S$.

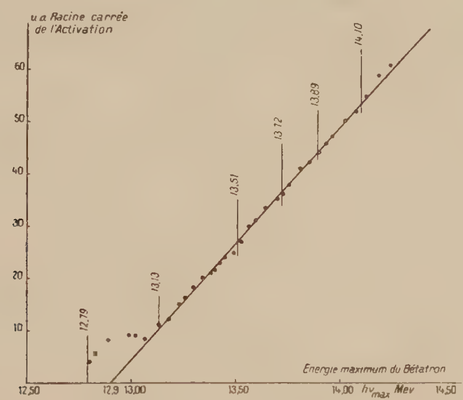


Fig. 2. — Racine carrée de la courbe d'activation de la réaction $^{35}Cl(\gamma, n)^{34}Cl^*$ (Basile, Schuhl, Sébaoun).

Énergie maximum β^+ de ^{34}Cl = 4,57 ± 0,16 MeV, valeur en accord avec les résultats de 4,50 ± 0,03 obtenue par ailleurs (3).

Les résultats obtenus sur le chlore nous amènent à entreprendre maintenant l'étude de noyaux nettement plus lourds.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Radioactivité de* ^{159}Gd *et* ^{161}Tb. Note (*) de MM. **Roland Barloutaud** et **René Ballini**, transmise par M. Frédéric Joliot.

Deux transitions peu abondantes ont été mises en évidence par coïncidences dans le rayonnement de ^{159}Gd. D'autre part, nous avons montré que le spectre β le plus énergique de ^{161}Tb n'aboutit pas à l'état fondamental de ^{161}Dy, mais à un état excité (75 keV environ) de ce noyau.

Le spectre γ de sources d'oxyde de gadolinium spectroscopiquement pur (Johnson-Matthey), irradiées pendant 12 h à la pile de Châtillon,

(6) *Advances in Physics*, 2, n° 6, 1953, p. 169.

(7) E. Segre, *Experimental nuclear physics*, éd. 1953, p. 746.

(8) Rutherglen, Rae et Smith, *Proc. phys. Soc.*, 64 A, 1951, p. 906.

(*) Séance du 18 juillet 1955.

a été étudié avec un spectrographe à scintillations. Ce spectre était composé essentiellement de 4 « pics » correspondant aux énergies approximatives suivantes : 45, 75, 105 [1] et 365 keV. La décroissance des diverses composantes de ce spectre a été suivie au cours du temps. Sauf pour l'évaluation du « pic à 45 keV », un écran de 1 mm de cuivre séparait la source du détecteur.

De plus, des mesures de coïncidences ont été effectuées avec sélection d'amplitudes sur les deux voies [2], chacun des signaux qui définissent la coïncidence ayant une durée de 0,02 μs. Enfin, une source irradiée pendant une semaine à la pile de Saclay a été utilisée dans un spectromètre β à secteur magnétique [3].

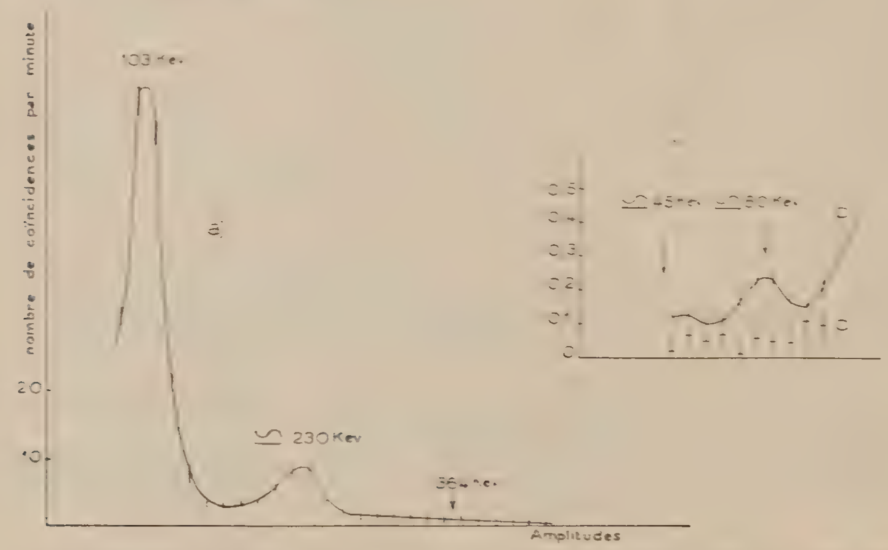


Fig. 1. — Coïncidences γ-γ. Spectre d'un détecteur γ en coïncidence avec des impulsions de l'autre, sélectionnées par un sélecteur à une bande. *a*. Bande sur le pic « 45 keV »; *b*. Bande sur le pic « 230 keV » de la figure 1 *a* : la montée rapide est attribuable à l'effet Compton des γ de 364 keV et empêche la recherche de γ dans cette région : *c*. Bande sur le pic « 364 keV » (même ordre de grandeur que les coïncidences dues au mouvement propre).

Dans l'activité de 18 ± 0,2 h (^{153}Gd), nous avons notamment observé des γ d'environ 230 keV non visibles sur le spectre γ global, en coïncidence avec des photons du pic « 45 keV » (*fig.* 1 *a*) et des γ d'environ 80 keV, très peu visibles sur la courbe de décroissance à cette énergie, en coïncidence avec une bande réglée sur la région de 230 keV (*fig.* 1 *b*).

---

(1) E. L. Church et M. Goldhaber, *Phys. Rev.*, 95, 1954, p. 626, KA 5 (^{153}Gd).

(2) R. Chaminade (non publié) : *Cf.* P. Lehmann et J. Miller, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1525.

(3) J. Moreau, *J. Phys. Rad.*, 15, 1954, p. 776.

Dans l'activité de 7,2 ± 0,5 jours (^{161}Tb), nous avons observé des γ d'environ 75 keV, des coïncidences « 45-45 keV » et « 45-75 keV », un spectre β (*fig.* 2 *a*) d'énergie limite 550 ± 10 keV s'écartant peu de la forme permise, des coïncidences entre β et photons d'environ 75 keV (*fig.* 2 *b* : le spectre β

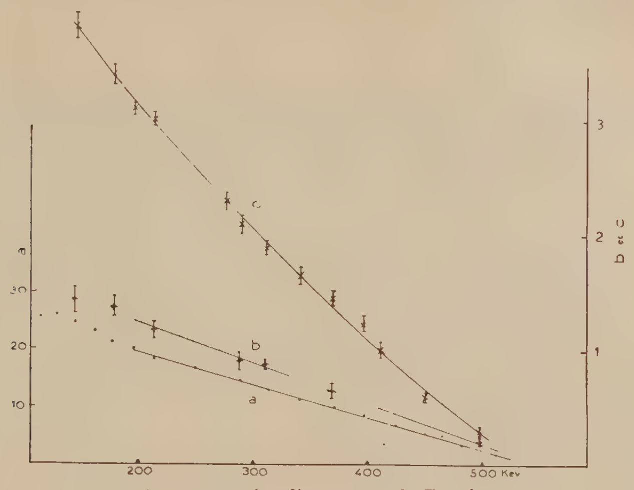



Fig. 2. — ^{161}Tb : diagrammes de Fermi.

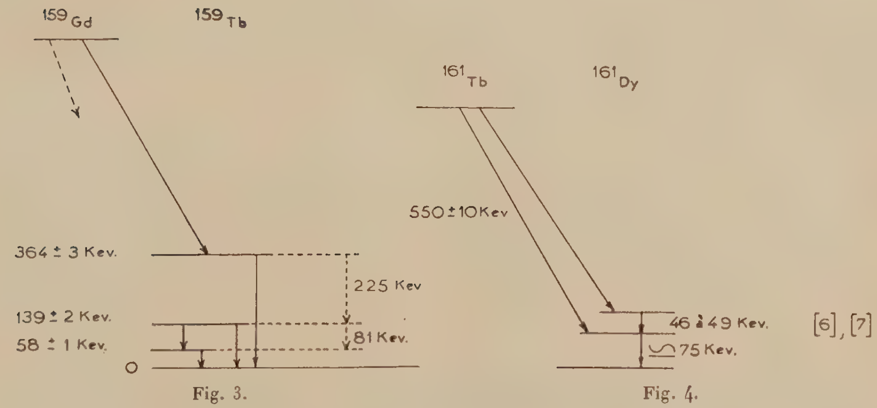


Fig. 3. Fig. 4.

Fig. 3. — Niveaux de ^{159}Tb. En trait plein : transitions déjà connues (le deuxième état de rotation était signalé comme formé par excitation coulombienne (4) de ^{159}Tb). En pointillé : position proposée pour les transitions étudiées dans le présent travail.

Fig. 4. — Schéma proposé pour ^{161}Tb → ^{161}Dy.

a sensiblement même forme et même énergie limite que le spectre β total), des coïncidences entre β et photons de 47 à 48 keV (*fig.* 2 *c*).

Nos conclusions sont résumées par les figures 3 et 4.

---

(4) T. Huus (à paraître); N. P. Heydenburg et G. M. Temmer (Communication privée).

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Mesure de la section efficace de capture de ^{236}U pour un spectre de neutrons de pile.* Note (*) de MM. **Jean-Michel Auclair, Pierre Hubert, René Joly** et **Georges Vendryes**, présentée par M. Francis Perrin.

La mesure absolue de l'activité β de ^{237}U formé dans une pile par la réaction $^{236}U(n, \gamma)^{237}U$ permet le calcul de la section efficace moyenne de capture radiative de ^{236}U. La valeur obtenue pour la pile de Saclay est de 24 ± 7 barns. La précision est principalement limitée par l'incertitude sur la section efficace de capture radiative de ^{235}U et sur la section efficace d'activation du cobalt.

Principe des mesures. — Le ^{236}U est produit dans les piles, par la réaction $^{235}U(n, \gamma)^{236}U$, à un taux supérieur à n'importe quel produit de fission. Sa période étant de $2,4.10^7$ ans, il a paru intéressant de mesurer sa section efficace moyenne de capture pour un spectre de neutrons de pile.

La détermination de cette section efficace résulte de la mesure absolue de l'activité β de ^{237}U formé par la réaction $^{236}U(n, \gamma)^{237}U$ dans un échantillon irradié à la pile de Saclay.

Le ^{236}U nécessaire a été produit par une longue irradiation préliminaire dans le canal central de la pile d'un échantillon d'uranium enrichi en ^{235}U.

Le flux intégré correspondant à cette irradiation, a été mesuré à l'aide d'un échantillon de cobalt irradié en même temps et dans les mêmes conditions; la connaissance de la section efficace de capture radiative de ^{235}U permet donc le calcul de la quantité de ^{236}U formée.

Après décroissance de ^{237}U formé au cours de cette première partie de l'expérience, l'échantillon a été de nouveau introduit au centre de la pile, pendant une semaine, et le flux intégré reçu pendant cette irradiation a été encore mesuré à l'aide de cobalt. Puis on a purifié l'uranium de l'échantillon par séparation chimique et préparé une source mince destinée aux comptages.

La mesure absolue de l'activité α de cette source, faite au compteur 4π fonctionnant en régime proportionnel, permet le calcul de la fraction de l'échantillon initial entrant dans sa composition; la mesure absolue de l'activité totale $\alpha + \beta$, faite au compteur 4π fonctionnant en compteur Geiger, permet, par différence avec la mesure précédente, de connaître la quantité de ^{237}U contenue dans la source.

Ces mesures, donnant la quantité de ^{237}U formée à partir d'une quantité connue de ^{236}U, déterminent la section efficace recherchée.

Il y a lieu de remarquer que, pour que le résultat obtenu soit correct, il est nécessaire que la séparation chimique ait éliminé de l'échantillon tous les émetteurs α formés pendant l'irradiation, c'est-à-dire, pratiquement le ^{239}Pu,

(*) Séance du 18 juillet 1955.

et tous les émetteurs β formés autres que ^{237}U, c'est-à-dire, les produits de fission et le ^{239}Np. Par contre, l'activité de l'UX et de l'UY, qui se forment dans l'uranium fraîchement séparé, est tout à fait négligeable.

En ce qui concerne le plutonium, la spectrométrie α a permis de vérifier qu'il ne représentait pas plus de deux pour cent de l'activité α totale de l'échantillon.

Pour contrôler la séparation des produits de fission et du ^{239}Np, nous avons suivi la décroissance de l'activité de la source : les produits de fission à vie longue ont imposé des corrections n'excédant pas trois pour cent et nous n'avons pas eu à faire de corrections pour le ^{239} Np.

Une autre correction est due à la formation de ^{237}U par la réaction ^{238}U $(n, 2n)$ ^{237}U. Pour en tenir compte, nous avons irradié un échantillon d'uranium appauvri en ^{235}U. Cet échantillon a été soumis au même traitement chimique et aux mêmes mesures que l'échantillon précédent. On a pu ainsi évaluer l'importance de la réaction $(n, 2n)$.

Résultats. — Les activités absolues des échantillons de cobalt utilisés pour les déterminations des flux intégrés ont été mesurées par la méthode des coïncidences γ-γ et nous avons adopté pour la section efficace d'activation du ^{59}Co la valeur $34,8 \pm 2,0$ barns à 2 200 m/s et pour la période du ^{60}Co la valeur $5,2 \pm 0,1$ ans.

Pour le calcul de la quantité de ^{236}U formée dans la première partie de l'expérience, nous avons admis que la section efficace de capture radiative de ^{235}U est égale à 107 ± 5 barns à 2 200 m/s et le calcul a été conduit en admettant une variation en $1/v$ de cette section efficace.

Nos mesures conduisent aux valeurs suivantes :

— Proportion de réactions ^{238}U $(n, 2n)$ ^{237}U par rapport aux réactions ^{238}U (n, γ) ^{239}U dans le flux de la pile de Saclay : $3,1 \pm 0,8 . 10^{-4}$.

— Section efficace moyenne de capture radiative de ^{236}U dans le flux de la pile de Saclay : 24 ± 7 barns.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude expérimentale de la radioactivité β double du cadmium* 116. Note de MM. **Jean-François Detoeuf** et **Raymond Moch**, présentée par M. Francis Perrin.

Le cadmium 116 est l'un des noyaux pour lesquels l'énergie disponible dans une transition β double est la plus grande ([1]). On peut en effet évaluer la différence de masse nucléaire $E_0 = {}^{116}\text{Cd} - {}^{116}\text{Sn}$ à $3,79 \pm 0,37$ MeV. Notre expérience a tenté de mettre en évidence une radioactivité β double de ^{116}Cd

([1]) J. F. Detoeuf, *Th. Sc. Phys.*, Paris, 1955.

présentant les caractères de la théorie de Furry [2], [3], c'est-à-dire un processus sans émission de neutrino du type ($^{116}Cd \rightarrow ^{116}Sn + 2e^-$) dans lequel la somme E_s des énergies cinétiques des électrons émis serait constante et égale à 2,77 MeV.

a. Dispositif expérimental. — La source est placée entre deux compteurs à scintillations C_1 et C_2 protégés du rayonnement environnant par un château de plomb de 10 cm d'épaisseur et une double couronne de compteurs de Geiger montés en anticoïncidence. Les scintillateurs plastiques sont tels que l'énergie abandonnée par des particules cosmiques de grande énergie les traversant tous deux est très supérieure à 3 MeV. Les électrons provenant de la source ont à traverser une épaisseur de matière au plus égale à 17 mg/cm² avant d'atteindre l'un des scintillateurs. A une coïncidence provoquée dans C_1 et C_2 par deux électrons d'énergie E_1 et E_2 correspond dans chaque canal une impulsion qui est transformée électroniquement en signal triangulaire d'amplitude x_0 ou y_0, à temps de montée rapide et à temps de descente proportionnel à la hauteur de l'impulsion. Ces deux signaux sont appliqués, l'un aux plaques X, l'autre aux plaques Y d'un oscillographe cathodique, dont la grille de commande ne libère le faisceau que pendant une durée de 500 μs après une coïncidence de C_1 et C_2 ne correspondant à aucune impulsion dans les compteurs de Geiger. Le spot atteint donc rapidement le point de coordonnées (x_0, y_0), se déplace parallèlement à la bissectrice des axes jusqu'à ce que l'un des signaux se soit annulé, et regagne l'origine le long d'un axe. En inclinant les axes de l'écran par rapport à l'axe de déroulement continu de la pellicule dans l'appareil photographique d'enregistrement, il est facile de rassembler sur un seul film les phénomènes survenus pendant une durée de douze heures, puis de mesurer à l'agrandisseur les énergies E_1 et E_2 après avoir étalonné l'appareil au moyen de sources de rayonnement γ. Le temps de résolution du sélecteur de coïncidences est de 0,15 μs; la résolution des compteurs est de 12 %.

b. Expérience. — Nous avons comparé les rayonnements émanant de deux isotopes du cadmium obtenus par séparation magnétique à Harwell au cours d'une même opération. La source contient 80 mg de ^{116}Cd (abondance isotopique : 81,0 %) présumé radioactif β double; l'échantillon de référence renferme 80 mg de ^{114}Cd (abondance : 95,3 %) présumé stable. Les deux dépôts de sulfure de cadmium ont été préparés de façon identique.

Entre 2,0 et 3,5 MeV, le nombre des coïncidences dues au bruit de fond est de l'ordre de 1 coup/heure. Pour conduire à une statistique convenable, la mesure doit donc durer quelques centaines d'heures; les deux échantillons ont été étudiés alternativement pendant des intervalles de 5 et 10 heures répartis de

---

([2]) Furry, *Phys. Rev.*, 56, 1939, p. 1185.

([3]) Primakoff, *Phys. Rev.*, 85, 1952, p. 888.

façon à équilibrer les variations diurnes. L'influence du coefficient personnel dans le dépouillement a été réduite en respectant jusqu'au bout l'anonymat des sources. On a vérifié quotidiennement la stabilité des amplificateurs et des compteurs ainsi que le fonctionnement des compteurs de protection, et l'on a rejeté tous les enregistrements qui n'étaient pas compris entre deux vérifications satisfaisantes.

c. *Résultats.* — Nous avons retenu au total 200 heures d'enregistrement pour chacun des échantillons. Le nombre total des traces enregistrées a été de 6986. Nous n'avons mesuré que celles correspondant à une somme des énergies supérieure à 1,5 MeV; le nombre des traces mesurées est alors de 1467. Pour chacun des échantillons, on a dressé le spectre de la somme des énergies, en prenant des bandes de 0,5 MeV, et en admettant que les traces sont dues à des électrons.

Si l'on calcule dans chaque bande l'écart réduit entre les deux courbes, on vérifie que ses valeurs ne sont pas supérieures à celles que l'on aurait obtenues si les deux échantillons avaient été identiques. Dans l'ensemble des trois bandes comprises entre 2,0 et 3,5 MeV, l'échantillon de ^{116}Cd a donné 109 coups en 200 heures, celui de ^{114}Cd 106 coups. Le nombre moyen des coups supplémentaires dus à l'activité de ^{116}Cd est alors inférieur à 37/200 coups/heure. Compte tenu d'une correction d'angle solide, et d'un facteur de corrélation angulaire en $(1+\cos\theta)$ [3], on déduit, en appelant τ la vie moyenne de ^{116}Cd,

$$\tau > 0,6 \times 10^{17} \text{ ans.}$$

Ce résultat ne permet pas d'exclure la possibilité d'une radioactivité β double sans émission de neutrino.

Le calcul de Primakoff [3] (pour une transition du type [$\Delta J = 0$, *non*], une interaction tensorielle, une valeur de $|M'|^2$ prise égale à 0,01 par analogie avec la radioactivité β ordinaire, et avec $G = 4 \times 10^{-12}$ et $Z = 48$) prévoit pour $E_0 = 3,79$ MeV, une valeur $\tau = 2,1 \times 10^{16}$ ans, légèrement inférieure à notre limite. Mais la valeur choisie pour $|M'|^2$ est assez arbitraire. On peut admettre, par ailleurs, que tout autre type d'interaction est peu probable. Enfin, la valeur prévue par M. Goeppert-Mayer [4], pour une radioactivité β double avec émission de deux neutrinos serait $\tau \sim 8,7 \times 10^{20}$ ans.

---

(4) *Phys. Rev.*, 48, 1935, p. 512.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'existence de deux zones d'instabilité dans la floculation d'un hydrosol de chlorure d'argent par l'acétate de cuivre.* Note (*) de Mme **Ginette Watelle-Marion**, transmise par M. Eugène Darmois.

L'étude de la floculation d'un hydrosol négatif de AgCl à l'état naissant par une solution d'acétate de cuivre révèle l'existence de deux zones d'instabilité. Le phénomène disparaît lorsqu'on ajoute à la solution une quantité convenable d'acide nitrique ou d'acide acétique.

L'étude de la floculation provoquée par des ions tri- ou tétravalents a permis de remarquer dans quelques cas l'existence de deux zones d'instabilité [1], [2]. Nous avons observé un phénomène analogue avec un ion bivalent (Cu^{++}) en étudiant la floculation d'un hydrosol négatif de AgCl à l'état naissant par une solution d'acétate de cuivre.

La préparation du sol et les mesures photométriques qui permettent de suivre son évolution sous l'action de l'électrolyte ont été exposées dans une Note précédente [3]. Rappelons que la méthode de détermination de la valeur caractéristique de floculation consiste à relever, à un instant donné, les pentes P des courbes qui représentent l'opacité du sol en fonction de la concentration m de l'électrolyte coagulateur. La concentration correspondant au maximum de la courbe $P = f(m)$ est la valeur caractéristique de floculation.

Comme le montre la figure, cette courbe présente, pour le mélange étudié, deux maxima auxquels correspondent deux valeurs caractéristiques de floculation : 0,0015 et 0,155 mole/l. Dans la zone I on ne constate aucune influence de l'électrolyte. La zone II, première zone d'instabilité, est caractérisée par une bande très étroite comprise entre les concentrations $a = 0,0008$ et $b = 0,002$ mole/l. Dans ce domaine l'opacité du mélange croît rapidement et la floculation a lieu en quelques minutes. Au-delà de la première valeur caractéristique de floculation (0,0015 mole/l) l'évolution du sol est de plus en plus lente et se traduit par une diminution de la pente des courbes d'opacité. La vitesse d'évolution devient nulle dans la zone III. Pour des concentrations supérieures à 0,08 mole/l (zone IV) on constate à nouveau une évolution rapide du sol qui flocule en quelques minutes. C'est la deuxième zone d'instabilité. Nous n'avons pas observé cette « double floculation » avec d'autres élec-

(*) Séance du 11 juillet 1955.

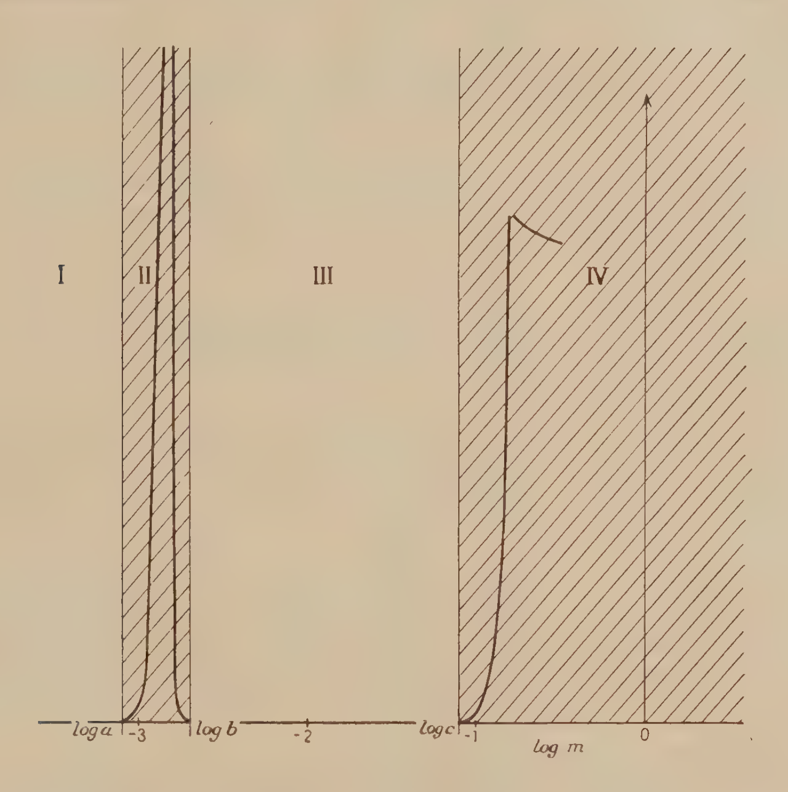
(1) A. Boutaric et Mlle Perreau, *Comptes rendus*, **183**, 1926, p. 205.

(2) A. Boutaric et Mlle Dupin, *Comptes rendus*, **184**, 1927, p. 326.

(3) R. Amiot, Y. Doucet et G. Watelle, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 1955.

trolytes (nitrates alcalins, alcalino-terreux, nitrate de cuivre, acétates alcalins, acétate de nickel).

On est tenté d'attribuer la première floculation à l'action des ions bivalents Cu^{++}, la seconde à celle des ions monovalents Ac Cu^{+}. Cependant les résultats que nous a fournis l'étude de la dissociation de l'acétate de cuivre (¹) ne permettent pas d'interpréter le phénomène d'une manière satisfaisante.



Au cours d'une première série de recherches, nous nous sommes attaché à modifier deux propriétés essentielles de l'acétate de cuivre, sa faible ionisation et son hydrolyse; ceci par l'addition soit d'acide nitrique, soit d'acide acétique. L'action de ces deux acides est différente aussi bien sur le sol que sur l'électrolyte.

L'acide nitrique, dont les ions NO_3^- ne complexent pas le cuivre, provoque un recul de l'hydrolyse et une augmentation très sensible de la dissociation. La valeur caractéristique de floculation de HNO^3, agissant seul, est 0,0324 mole/l.

(¹) Y. Doucet et Mlle G. Watelle, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1616.

L'acide acétique, très faiblement ionisé, ne modifie pas sensiblement l'équilibre de dissociation mais fait régresser l'hydrolyse. Employé seul comme agent floculant, il n'exerce aucune action sur le sol.

Ajoutés en faible quantité à l'acétate de cuivre, ces acides produisent des effets analogues : élargissement de la zone II et étirement de la zone IV vers les faibles concentrations. A partir d'une certaine teneur en acide (environ 0,005 mole/l) ces deux zones se rejoignent et l'on n'observe plus qu'une seule zone d'instabilité.

Ces premiers résultats semblent indiquer que le phénomène ne dépend pas seulement de la dissociation partielle du sol mais aussi de son hydrolyse.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Mise en évidence par conductimétrie de complexes cuivriques des alanines.* Note (*) de M. **Jean Curchod**, présentée par M. Georges Chaudron.

En utilisant des titrages conductimétriques nous avons réussi à montrer dans le cas de α-, β-, et phényl-alanines, l'existence des deux complexes Cu (alanine) et Cu (alanine)$_2$. De plus, on peut, dans certains cas, supposer que chacun de ces complexes se trouve sous plusieurs formes en équilibre.

Il paraît intéressant d'utiliser les titrages conductimétriques pour mettre en évidence les complexes métalliques des aminoacides, certains facteurs (nombre des ions, mobilités, etc.) nécessaires à l'obtention de bons titrages étant réalisés dans ce cas.

Nous avons effectué des titrages de l'ion cuivrique par les trois alanines (α-, β- et phényl-) et inversement, en employant un montage de Kohlrausch de type courant (émetteur à lampes, amplificateur à trois étages, pont à fil enroulé de 10 m, boîte de résistances de précision à six décades); la température est maintenue constante à $\pm$ 0,1° C. L'eau bidistillée est de conductibilité inférieure à 10^{-6} mho/cm.

Afin que les courbes représentent uniquement les variations de conductibilité dues à la présence ou à la transformation des différents complexes au cours du titrage les corrections nécessaires ont été faites : correction de dilution, correction pour la conductibilité des ions H^+ ou OH^-.

Trois des courbes de titrage obtenues sont données par les figures 1 à 3. Dans les trois cas, les courbes présentent deux points anguleux correspondant respectivement, étant donné les concentrations des réactifs utilisés, aux deux complexes Cu (alanine) et Cu (alanine)$_2$.

De plus les figures 2 et 3 représentatives des titrages du cuivre par la β- et par la phényl-alanine apportent quelques indications complé-

(*) Séance du 18 juillet 1955.

mentaires sur ces complexes. Tout d'abord, les courbes possédant des pentes beaucoup plus grandes au début du titrage qu'au voisinage du premier point d'équivalence, ceci semble indiquer l'existence de deux complexes du type 1 — 1 en équilibre, mais de mobilités différentes.

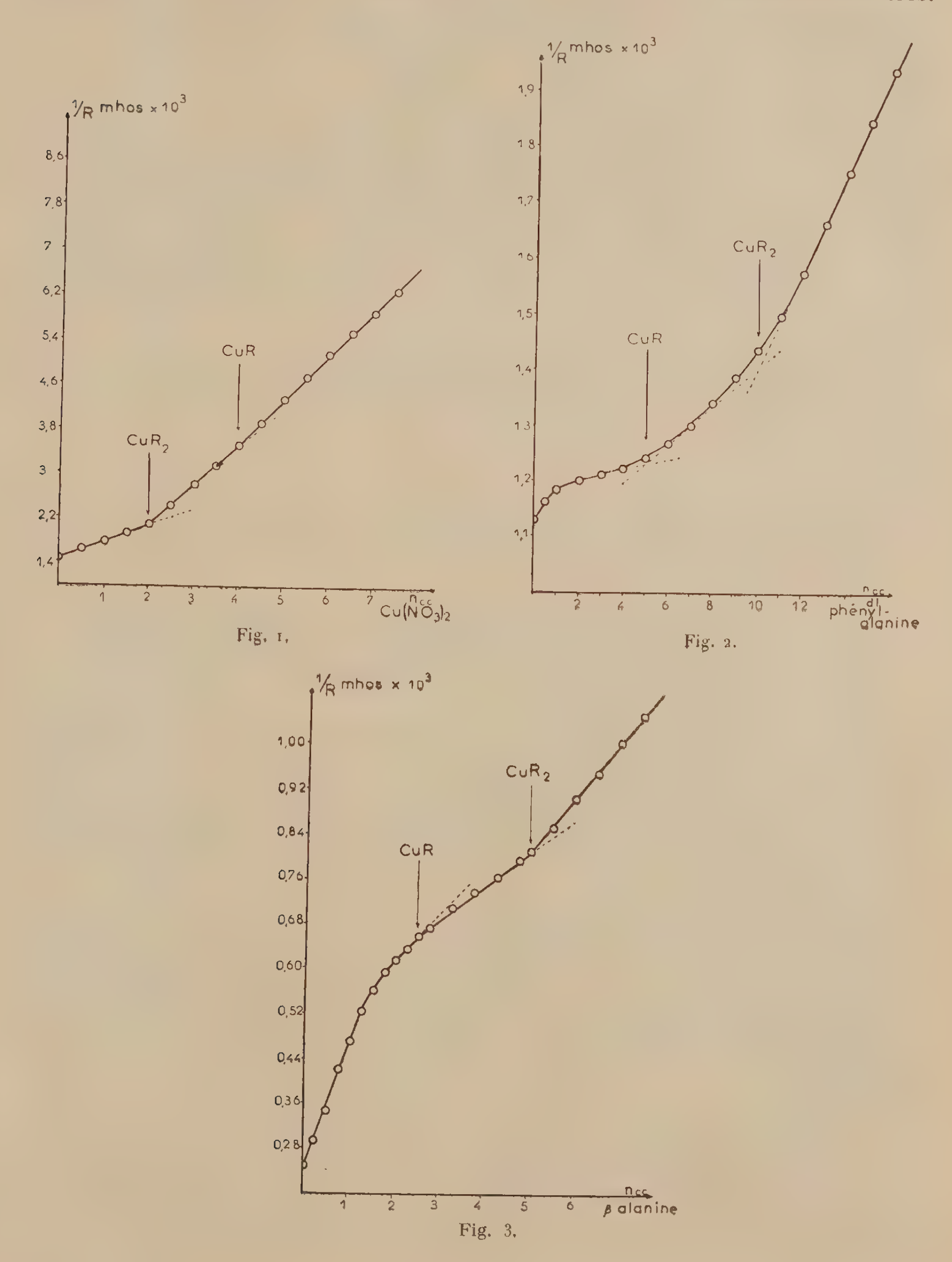


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Ces deux complexes sont vraisemblablement de forme CuR^{--} et CuR^{-}, la lettre R ne représentant d'ailleurs pas le même ion acide aminé. Au pH du début de titrage, l'ion CuR^{--}, plus mobile, est en quantité notable. Puis le pH augmentant au fur et à mesure de l'addition d'acide aminé l'équilibre est déplacé dans le sens $CuR^{--} \rightarrow CuR^{-} + H^{-}$ de telle sorte que, au pH du premier point d'équivalence, l'ion CuR^{-} prédomine largement.

En outre, les points d'équivalence ne sont pas marqués par des points anguleux nets sur les figures 2 et 3 contrairement à ce qui a lieu pour la figure 1, ce qui indique que plusieurs formes ioniques sont en équilibre.

La méthode conductimétrique permet donc de conclure avec certitude à l'existence des deux complexes Cu (alanine) et Cu (alanine)$_2$ pour les trois alanines considérées. De plus, il semble très probable que pour les β- et phényl- alanines chacun de ces complexes se trouve sous deux formes en équilibre.

Dans une prochaine publication et en employant une autre méthode, nous verrons qu'il en est bien ainsi, même dans le cas de l'α-alanine.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Interaction entre la fluorescéine et le bromure de cétyl-triméthyl-ammonium en milieu organique.* Note de M. **Hermann A. Zutrauen**, présentée par M. Jacques Duclaux.

Le sel sodique de la fluorescéine devient soluble dans le chloroforme en présence d'un détergent cationique. Les spectres d'absorption dans le visible laissent supposer que c'est un complexe colorant-détergent qui est extrait dans le milieu organique.

Dans un travail précédent (1), j'ai admis qu'en solution aqueuse la fluorescéine (sous la forme du sel sodique) se polymérise en présence du bromure de cétyl-triméthyl-ammonium (C_{16}), probablement avec formation d'un complexe colorant-détergent qui donne un maximum d'absorption optique vers 500 mμ. Cette interaction a lieu en présence ainsi qu'en l'absence des micelles.

Dans le présent travail, j'ai traité des solutions aqueuses, qui contenaient la fluorescéine et le C_{16}, par le chloroforme, et j'ai trouvé que la fluorescéine, qui (sous la forme du sel sodique) n'est pas soluble en milieu organique, peut être extraite dans le chloroforme en présence du détergent cationique qui peut se trouver soit à l'état micellaire, soit à l'état non-micellaire.

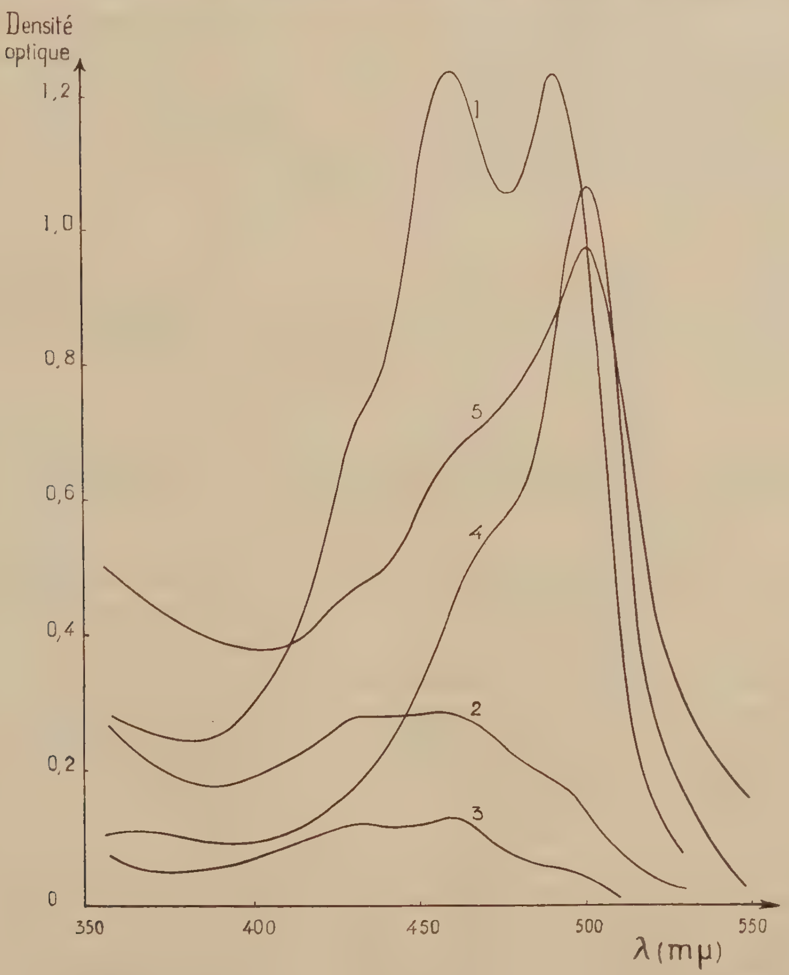
A titre d'exemple, la figure 1 représente quelques résultats. Les

(1) *Étude tensiométrique et colorimétrique d'une série homologue de sels d'ammonium quaternaires* (2e partie) à paraître au *Journal de Chimie-Physique*.

courbes 1, 2, 3 ont été établies à partir des solutions dans le chloroforme. Les concentrations molaires en colorant et en détergent des solutions aqueuses qui servaient à l'extraction étaient les suivantes :

	Courbe 1.	Courbe 2.	Courbe 3.
Fluorescéine........	$1,38.10^{-3}$	$1,38.10^{-3}$	$7,17.10^{-4}$
Détergent...........	$4,40.10^{-3}$ (micellaire)	$1,29.10^{-4}$ (non-micellaire)	$8,40.10^{-4}$ (approximativement concentration critique micellaire)

A concentration élevée, le spectre d'absorption dans le chloroforme (courbe 1) montre deux maxima (vers 490 et 460 mμ) qui sont situés à



Spectres d'absorption de la fluorescéine en présence du bromure de cétyl-triméthyl-ammonium.

peu près au même endroit que les maxima observés dans le cas où la fluorescéine est seule en solution aqueuse [1], [2], [3]. Lorsque la concentration diminue (courbes 2, 3), le maximum vers 490 mμ disparaît, et l'autre maximum (vers 460 mμ) devient un palier.

Après avoir établi les spectres 1 et 3 dans le chloroforme, j'ai évaporé le solvant organique et j'ai redissous le résidu dans l'eau. Les solutions aqueuses ainsi obtenues donnaient respectivement les spectres 4 et 5 dont le maximum se trouve vers 500 mμ, ce qui correspond au maximum d'absorption du complexe fluorescéine-détergent en milieu aqueux. Mais dans le cas où j'ai effectué l'extraction à partir d'une solution non-micellaire (courbe 2), le résidu qui est resté après l'évaporation du chloroforme n'était plus soluble dans l'eau.

Comme l'extraction peut être effectuée également à partir des solutions micellaires et non-micellaires et comme la substance extraite absorbe à 500 mμ après avoir été remise en solution aqueuse dans le cas où elle est soluble, on pourrait supposer que c'est le complexe détergent-colorant qui est extrait par le chloroforme, bien que les spectres dans le solvant organique ressemblent plutôt à ceux de la fluorescéine seule dans l'eau.

CRYOMÉTRIE. — *Étude cryométrique de la structure de quelques sels alcalins à anions oxygénés dissous dans le chlorure de sodium et l'eutectique* $F^2Ca — FNa$. Note (*) de MM. **Jonas Harrison**, **Georges Petit** et **René Plancel**, présentée par M. Eugène Darmois.

Ce travail a eu pour but d'étudier la structure de sels oxygénés du type phosphates, borates, silicates, tungstates, molybdates, dissous dans certains sels fondus non oxygénés.

Leur étude avait déjà été faite à plus haute température dans des solvants comparables, silicates [1], tungstates, molybdates, titanates dans la cryolithe [2], où la coupure en oxyde acide et ion oxygène avait été détectée. A plus basse température dans ClNa (F 800°, K = 20,5) [3], l'un d'entre nous a établi le comportement de divers anions phosphoriques et boriques.

Il pouvait être intéressant de continuer cette étude mais celle-ci s'est révélée très délicate, tout au moins du point de vue de l'interprétation des courbes

---

(2) Hakenbeck, *Ann. Phys.*, [5], **1**, 1929, p. 469.
(3) Holmes, *J. Amer. Chem. Soc.*, **46**, 1924, p. 2770.

(*) Séance du 18 juillet 1955.
(1) G. Petit, *Comptes rendus*, **233**, 1951, p. 615.
(2) Mergault, *Comptes rendus*, **237**, 1953, p. 485.
(3) J. Harrison, *Comptes rendus*, **241**, 1955, p. 298.

cryométriques de Raoult, par suite de l'existence de différents facteurs de perturbation.

La décroissance des courbes en fonction des molarités croissantes (*fig.* 1) peut en effet être la conséquence

a. De la coupure de l'anion complexe et regroupement des tronçons;

b. Formation éventuelle de cristaux mixtes aussi bien à partir de l'anion complexe que du cathion Li^+ dans le cas de ses sels;

c. Du fait qu'un sel de lithium pourrait être un électrolyte faible.

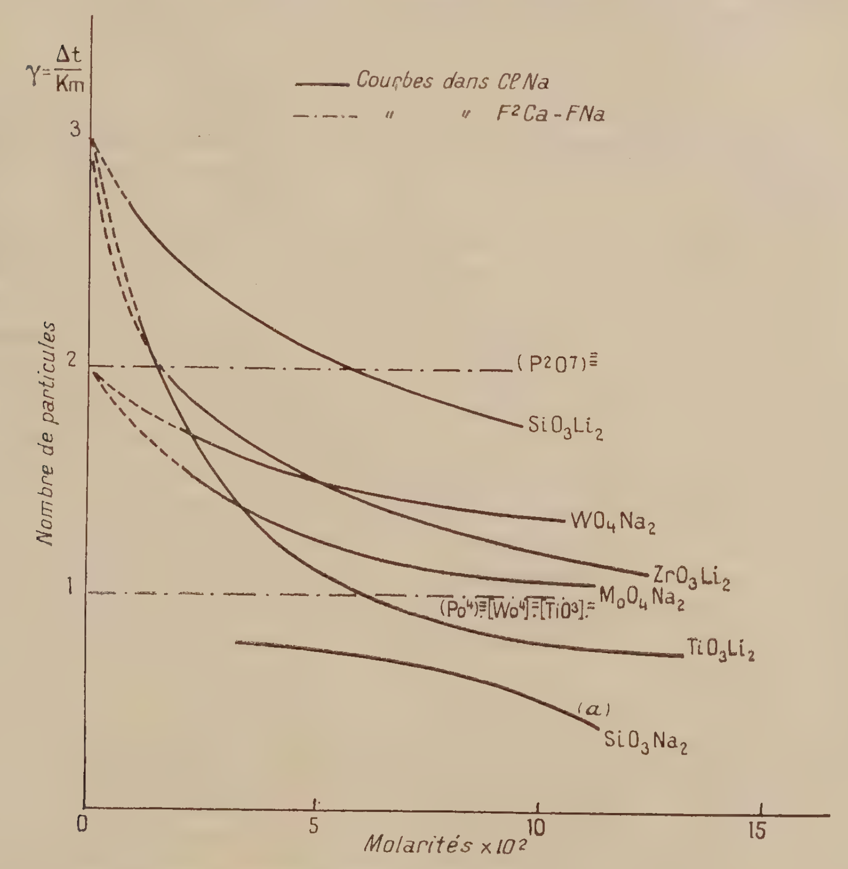


Fig. 1. — *Courbes cryométriques dans* Cl Na *et l'eutectique* F_2Ca — FNa. — $\nu = \frac{1}{K}\frac{(\Delta t)}{(m)}$ représente à la limite pour $m = 0$ le nombre de particules étrangères au solvant données par une molécule initiale.

Pour résoudre ce problème il faut remarquer :

1° que OLi_2 donne pratiquement une horizontale, avec $(\lim \nu)_{m=0} = 3$, traduisant ainsi une ionisation totale à ces concentrations et la non-formation, décalable par cryométrie à la précision de l'expérience, de cristaux mixtes pour le système Cl Na — Li_2O.

2° que les anions ne se coupent pas, en effet cette coupure produirait de l'oxyde acide (SiO_2, TiO_2, etc.) insoluble dans ce solvant [3]. Le sel devrait donc se comporter alors comme OLi_2 ce qui n'est pas.

On peut retenir alors la seconde hypothèse, à savoir que la décroissance des courbes cryométriques est due uniquement à la formation de cristaux mixtes provenant de l'anion complexe.

Ceci est corroboré :

1° par l'étude du métasilicate de sodium, montrant une courbe analogue qui ne peut être qu'une confirmation de cette hypothèse, car

$$[\lim \nu_{SiO_3Na_2}]_{m=0} = 0,7$$

indépendamment de toute intervention d'un dérivé du lithium;

2° par la non-coupure des tungstates, titanates dans l'eutectique F_2Ca — FNa à même point de fusion. (F 810°, K = 25 établi par dissolution de F_2Ba, FK, ClNa [4]).

Ceux-ci donnent en effet des horizontales avec $(\lim \nu)_{m=0} = 1$ pour un ion complexe décelant en outre la non-formation de cristaux mixtes dans ce solvant fluoré).

Il semble que cette non-coupure entraîne *a fortiori* la non-coupure dans ClNa.

Ajoutons enfin que les anions orthophosphoriques et pyrophosphoriques donnent respectivement une et deux particules (sans doute $(PO_4)^{\equiv}$ et $(PO_3)^-$ [5]) dans cet eutectique, confirmant ainsi l'identité des comportements de certains anions dans ces deux solvants [3].

En résumé, malgré la formation de cristaux mixtes et la coexistence de plusieurs facteurs de perturbation, il a été possible de montrer grâce à une étude critique que les anions étudiés n'étaient point clivés, dans les zones de concentration accessibles à l'expérience.

ÉLECTROCHIMIE. — *Sur le mécanisme de la pulvérisation cathodique des conducteurs électrolytiques. Cas d'une solution concentrée d'un électrolyte fort.* Note [*] de M. **Pierre Barret**, présentée par M. Eugène Darmois.

Nous avions examiné dans une Note précédente [1] le cas d'une solution diluée en prenant comme exemple une solution N/1000 de KCl. Pour passer au cas d'une solution concentrée, par exemple d'une solution de KCl N, nous conviendrons de conserver les mêmes approximations, c'est-à-dire d'admettre

(5) R. Plancel, *Diplôme d'Études supérieures* (à paraître).

(*) Séance du 18 juillet 1955.

(1) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 305.

la dissociation totale, de négliger momentanément les associations, la couche d'eau superficielle et l'écart entre la répartition réelle des ions et leur distribution aux sommets de cubes élémentaires. Dans ces conditions, la valeur de la chute cathodique n'ayant pas sensiblement varié, la densité de charge créée en surface par le champ est encore de l'ordre de $0{,}8.10^{12}$ anions/cm². Cette quantité peut être négligée devant la densité des ions à la surface qui atteint maintenant : $(1{,}2.10^{21})^{2/3} = 1{,}1.10^{14}$ ions de signes contraires par centimètre carré. Comme dans 1 cm², peuvent tenir serrés côte à côte $3{,}5.10^{15}$ anions Cl^-, le nombre des anions effectivement présents n'est que 60 fois environ inférieur à cette densité limite contre 4000 fois dans le cas d'une solution N/1000. Les chances pour qu'un ion positif gazeux exerce un choc direct sur un anion sont donc beaucoup plus importantes. Mais il ne semble pas que les anions puissent être extraits individuellement de la phase liquide sous l'action du champ électrique intense en échappant aux forces de cohésion. En fait, l'expérience nous montre que la rupture des forces de cohésion a pour conséquence l'arrachement d'une gouttelette de la phase liquide et non pas d'un anion individuel. Toute cause d'affaiblissement des forces de cohésion, comme l'étalement d'une mince couche liquide sur un matériau isolant ou sur une matière poreuse favorise l'arrachement des gouttelettes conformément à l'expérience (²). Il en résulte que la pulvérisation du liquide doit être d'autant plus intense que les ions positifs de l'étincelle ont de chances de s'approcher d'un anion.

L'interprétation de la première loi de la pulvérisation traduisant la proportionnalité de la masse de liquide pulvérisé à l'intensité du courant, à concentration constante, est alors immédiate, les rencontres entre les ions positifs gazeux et les anions étant d'autant plus nombreuses que le courant est intense.

La seconde loi exprime qu'à intensité électrique constante, la masse de liquide pulvérisé est une fonction croissante de la concentration des ions. En traduisant la probabilité pour un ion positif de rencontrer un anion de préférence à une molécule d'eau par le rapport entre la densité superficielle des anions correspondant à la concentration C et la densité limite supposant les anions serrés côte à côte, et en admettant que le nombre des gouttelettes arrachées est proportionnel à ce rapport, on peut construire une courbe théorique donnant en fonction de la concentration la masse de liquide pulvérisé exprimée par la relation ;

$$m = K\,\frac{a^2\sqrt{3}}{4}\left(\frac{2\,NC\,\alpha}{1000}\right)^{\frac{2}{3}},$$

m étant la masse pulvérisée; *a* le rayon de l'anion sec; N le nombre d'Avogadro; C la concentration; K une constante; (1-α) le degré d'association de Bjerrum.

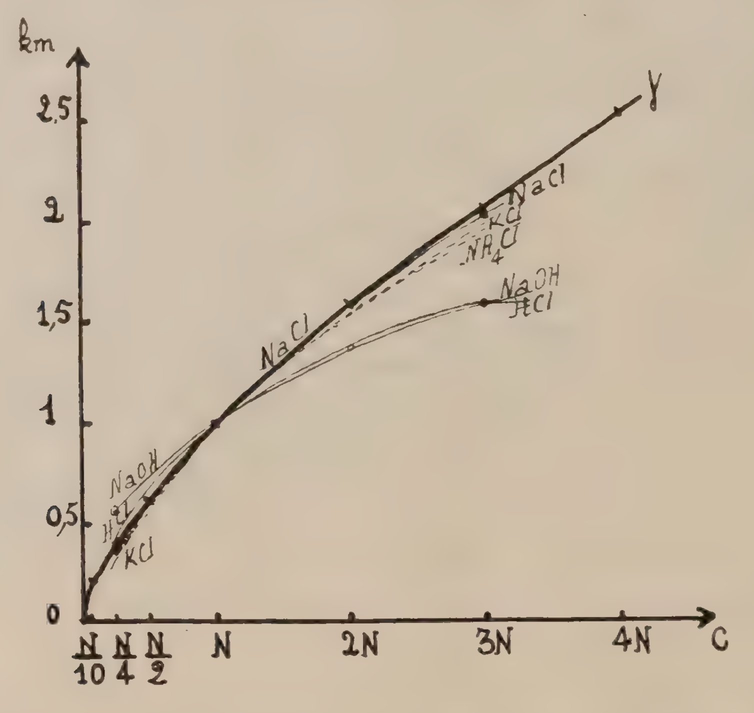
(²) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1212.

Portons dans un tableau en fonction de la concentration les valeurs de :

$$\gamma = \frac{1}{1,13}\left(\frac{2\,NC}{1000}\right)^{\frac{2}{3}} .10^{-14} \qquad \text{(on admet } \alpha = 1\text{)}.$$

	N/10.	N/4.	N/2.	N.	2N.	3N.	4N.
γ	0,22	0,39	0,63	1	1,59	2,08	2,53
KCl	–	0,31	0,61	1	1,5	1,85	–
NaCl	–	0,30	0,62	1	1,58	2,03	–
NH_4Cl	–	0,29	0,62	1	1,47	1,85	–
$NaNO_3$	–	0,28	0,53	1	1,32	1,6	–
NaOH	–	0,60	0,78	1	1,32	1,55	–
HCl	–	0,41	0,72	1	1,34	1,5	1,55

et comparativement, les valeurs expérimentales en grammes par coulomb que nous avons publiées il y a plusieurs années ([3]). Le graphique (I) permet de constater que les courbes expérimentales ont une allure très voisine de la courbe théorique.



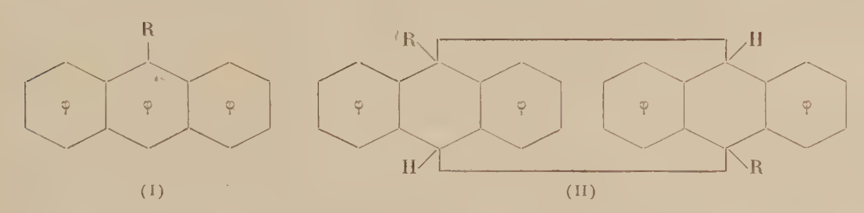
L'accord relativement satisfaisant entre l'expérience et l'interprétation théorique même avec les approximations et les simplifications qu'elle comporte permet de justifier notre hypothèse de l'origine électrostatique du phénomène.

([3]) *Thèse* (II), *Publ. Sc. et Tech. du Min. de l'Air*, NT n° 48, p. 59, tableau XI, 1953.

MAGNÉTOCHIMIE. — *Étude magnétochimique des photopolymères anthracéniques.*

Note (*) de MM. **Raymond Calas, Jean Hoarau, Robert Lalande** et **Adolphe Pacault**, transmise par M. Paul Pascal.

L'anthracène et certains de ses dérivés mésosubstitués (I) se dimérisent sous l'action des rayons ultraviolets. Nous avons cherché à confirmer par l'étude des susceptibilités magnétiques la formule (II) attribuée à ces photopolymères (1) :



Le passage de la formule (I) à la formule (II) s'accompagne en effet de la disparition du caractère aromatique des noyaux méso et l'on doit s'attendre, pour le photopolymère, à une dépréciation importante de la susceptibilité magnétique, ce qui avait déjà été observé pour le dimère de l'anthracène lui-même (2), (3).

Les mesures de susceptibilités magnétiques moyennes sur les composés solides pulvérisés ont été faites avec une balance du type de celle de Weiss, Foex et Forrer (4), le corps de référence étant l'eau dont la susceptibilité spécifique a été prise égale à $-0,720.10^{-6}$. La précision des mesures est de l'ordre de 1 %.

Le calcul des susceptibilités magnétiques a été réalisé à l'aide de la systématique de Pascal récemment révisée (5) ($\chi_C = -7,4.10^{-6}$; $\chi_H = -2,0.10^{-6}$; $\chi_O = -5,3.10^{-6}$; $\lambda_{C=C} = +5,5.10^{-6}$; $\lambda_{CH} = -0,85,10^{-6}$).

On a pris $-13,5.10^{-6}$ pour la susceptibilité du groupe d'atomes $-C\equiv N$ dans les nitriles (6).

Le tableau suivant réunit, pour chaque composé monomère, la susceptibi-

(*) Séance du 18 juillet 1955.

(1) LALANDE, *Thèse*, Bordeaux, 1955.

(2) BHATNAGAR, KAPUR et KAUR, *Proc. Ind. Acad. Sc.*, 10 A, 1939, p. 468.

(3) FARQUHARSON et SASTRI, *Cun. Sc.*, 9, 1940, p. 135.

(4) PACAULT, VANKERCKHOVEN, HOARAU et JOUSSOT-DUBIEN, *J. Chim. Phys.*, 49, 1952, p. 470.

(5) PASCAL, PACAULT et HOARAU, *Comptes rendus*, 233, 1953, p. 1078.

(6) SAURET et LALANDE, *Comptes rendus*, 236, 1953, p. 2066.

lité moléculaire moyenne mesurée χ_M (col. 2), la susceptibilité calculée χ_{cal} correspondant à la formule I dont les liaisons doubles sont supposées localisées (col. 3) et l'incrément $\Lambda = \chi_M - \chi_{cal}$, (col. 4) qui met en évidence l'exaltation du diamagnétisme due à la conjugaison des électrons π.

Comme on pouvait s'y attendre, on observe que les incréments Λ_1 ainsi déterminés s'écartent peu de $-45,3 . 10^{-6}$, valeur égale à trois fois l'incrément Λ de la molécule de benzène, ce qui correspond approximativement à l'incrément Λ de l'anthracène.

On passe de la susceptibilité calculée du monomère à la susceptibilité calculée du dimère (II) (en supposant toujours que les liaisons doubles sont localisées) par la formule

$$\chi_{\text{calc (dimère)}} = 2\chi_{\text{calc (monomère)}} - 2\lambda_{C=C}.$$

	Monomères.			Photopolymères (dimères).		
	$-\bar{\chi}_M 10^{6}$.	$-\chi_{cal} . 10^6$.	$-\Lambda_1 . 10^6$.	$-\bar{\chi}_M . 10^6$.	$-\chi_{cal} . 10^6$.	$-\Lambda_2 . 10^6$.
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.
Anthracène............	131,5	85,1	46,4	237,0 / 237,8 (²)	181,2	55,8
Méthyl-9 anthracène.....	146,5	97,35	49,15	261,0	205,7	55,3
Éthyl-9 anthracène......	153,0	108,75	44,25	283,6	228,5	55,1
Propyl-9 anthracène.....	164,0	120,15	43,85	308,0	251,3	56,7
Butyl-9 anthracène......	176,0	131,55	44,45	328,6	274,1	54,5
Cyano-9 anthracène.....	142,1	96,6	45,5	251,2	204,2	47,0
Méthyl-9 méthoxy-10 anthracène...........	158,1	114,9	43,2	290,4	240,8	49,6

Les résultats des mesures et du calcul, relatifs aux photopolymères, sont rassemblés dans les colonnes (5) et (6). Les incréments Λ_2 ainsi déterminés (col. 7) oscillent, aux erreurs d'expérience près, autour d'une valeur moyenne égale à $-53,5 . 10^{-6}$.

On devrait obtenir $-60,4 . 10^{-6}$ (valeur égale à quatre fois l'incrément Λ du benzène). Cette différence correspond en réalité à une erreur sur le calcul de la susceptibilité totale (χ calc $+ 4\Lambda_{C_6H_6}$) de l'ordre de 2,5 %, ce qui est l'ordre de grandeur de la validité de la systématique pour les composés organiques d'une telle complexité. Cette dépréciation, cependant systématique, peut d'ailleurs s'expliquer par l'existence probable de contraintes structurales.

Ces résultats sont donc en accord avec les études précédentes sur le dimère de l'anthracène et montrent que les données magnétiques sont compatibles avec les formules proposées pour la série des photopolymères des dérivés anthracéniques mésosubstitués.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Rôle des joints de grains et de la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \gamma$ du fer dans l'élimination des pores au cours du frittage du fer carbonyle.* Note (*) de MM. **Georges Cizeron** et **Paul Lacombe**, présentée par M. Georges Chaudron.

Dans une Note précédente (¹), nous avons montré par mesure dilatométrique du retrait subi en condition isotherme par des comprimés de fer ex-carbonyle au cours de leur frittage que les mécanismes d'autodiffusion en volume et aux joints de grains concouraient successivement à l'élimination des pores. Cette conclusion était basée sur la valeur des énergies d'activation calculées à partir de l'équation des courbes de retrait aux différentes températures.

Si cette hypothèse de l'autodiffusion en volume et aux joints de grains est valable, elle doit comporter des conséquences qui font l'objet de cette Note.

La première de ces conséquences est la possibilité d'éliminer complètement les pores au cours d'un seul et même traitement isotherme de frittage à condition que celui-ci soit assez prolongé et *s'accompagne d'un grossissement continu et progressif des grains*. Ainsi, nous avons pu obtenir un fritté où les pores ont presque totalement disparu en chauffant sous hydrogène sec un comprimé de poudre carbonyle à 3 t/cm² pendant 785 h. à 895°.

Ce résultat est important parce qu'il confirme l'interprétation mathématique des courbes dilatométriques de retrait dans le domaine α qui admettaient une asymptote horizontale correspondant à la densité du métal compact à la température de frittage considérée. Cette observation infirme par contre les observations de différents auteurs, basées sur des expériences de trop faible durée, qui concluaient à l'existence d'une densité limite du fritté caractéristique de chaque température de frittage, densité différant de celle du métal compact. Il faut préciser en outre qu'un traitement de même durée à une température supérieure au point A_3 (1 000°) ne permet pas d'obtenir un métal compact en raison de la valeur beaucoup plus faible du coefficient d'autodiffusion en volume du fer γ.

La seconde conséquence est le rôle joué par la transformation allotropique $\alpha \rightarrow \gamma$ du fer. Si l'on interrompt un frittage isotherme effectué à une température T_1 inférieure à A_3 en élevant la température au-dessus de A_3 on constate un arrêt brutal du retrait conformément à nos premières expériences. Si après un maintien plus ou moins long dans le domaine γ, l'on refroidit brutalement le fritté jusqu'à T_1, on devrait s'attendre à ce que le retrait se poursuive à nou-

(*) Séance du 18 juillet 1955.

(¹) G. Cizeron et P. Lacombe, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 427.

veau puisqu'on se retrouve dans le domaine α. En réalité, on observe une diminution considérable, de la vitesse de retrait d'autant plus grande que le chauffage au-dessus de A_3 a été plus long (*fig.* 1).

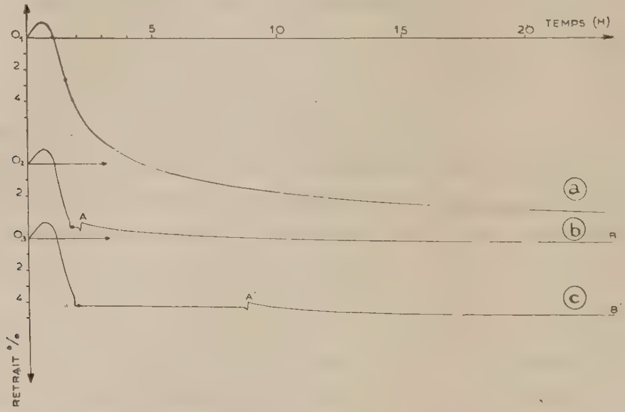


Fig. 1. — *a* : Courbe de retrait isotherme à 895° en phase α; *b* : Courbe de retrait avec chauffage intermédiaire de 40 mn à 920° et chauffage ultérieur dans α à 895° (partie AB de la courbe); *c* : Courbe de retrait avec chauffage intermédiaire de 7 h à 920° et chauffage ultérieur dans α à 895° (partie A′B′ de la courbe). Les discontinuités verticales des courbes correspondent respectivement au retrait ou à la dilatation isotherme accompagnant le passage α → γ ou γ → α. Les repères (points noirs) sur les courbes représentent les origines des traitements en condition isotherme, soit en α, soit en γ.

L'arrêt du frittage à la suite d'un chauffage intermédiaire en γ est lié à une augmentation brutale de la taille des cristaux au cours du passage de α en γ suivi d'un grossissement continu en γ beaucoup plus progressif.

Ainsi, si la taille moyenne des particules de la poudre initiale est de 8 μ, certains cristaux peuvent atteindre plusieurs millimètres carrés de surface après passage de α en γ et maintien de 48 heures en γ. La dimension des grains γ a été décelée grâce à l'attaque thermique en atmosphère d'hydrogène ([2]). Au refroidissement, ces grains se morcellent en raison de la transformation γ → α pour donner des cristaux de taille moindre, mais de *dimension bien supérieure à celle des grains obtenus par un chauffage de même durée effectué constamment en dessous de* A_3.

La comparaison des deux expériences suggère la conclusion que les joints de grains jouent un rôle prépondérant dans l'élimination des derniers pores. Dans le cas du frittage prolongé effectué toujours dans α, le grossissement continu et progressif des cristaux permet à un grand nombre de joints de rencontrer à faible vitesse un nombre important de pores qui s'éliminent par diffusion dans les joints. Au contraire, dans le cas d'un passage intermédiaire en γ, le grossissement discontinu et exagéré du grain dû à la transfor-

([2]) D. G. Cole, P. Feltham et E. Gillam, *Proc. Phys. Soc.*, 67 B, 1954, p. 131.

mation $\alpha \rightarrow \gamma$ fait qu'une proportion très importante des pores se trouve répartie au hasard dans le volume des cristaux, perdant ainsi toute chance ultérieure d'être éliminée par un joint de grain en voie de migration.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Contribution à l'étude d'une propriété de l'état polygonisé du fer*. Note de M. **Jean Montuelle**, transmise par M. Georges Chaudron.

La stabilité de l'état polygonisé du fer, même après de faibles écrouissages, est mise en évidence par l'impossibilité de préparer par la méthode de l'écrouissage critique des gros cristaux à partir d'une éprouvette de fer polycristalline et présentant le phénomène de polygonisation d'une façon généralisée.

Dans une Note récente (1), nous avons exposé le principe d'une méthode simple permettant d'obtenir des éprouvettes polycristallines et entièrement polygonisées de fers de différentes puretés. Cette méthode fait intervenir la translation, le long d'une éprouvette, du front de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. Nous nous sommes proposé d'étudier la recristallisation de telles éprouvettes soumises à de faibles écrouissages.

On sait qu'une éprouvette à petits grains polygonisés ne présente pas de grossissement de grains si on lui fait subir un recuit prolongé. Si tous les cristaux ne présentent pas de sous-structure, il y aura grossissement de grains par recristallisation secondaire, tandis que les cristaux polygonisés subsisteront sous forme de petits cristaux insulaires.

Nous constatons donc que l'état polygonisé, caractérisé par le réarrangement des dislocations en parois, est un état particulièrement stable. Même l'énergie fournie par l'écrouissage critique est insuffisante pour provoquer le grossissement du grain lors d'un recuit ultérieur à une température légèrement inférieure à celle du point de transformation A_3, comme le montre l'expérience suivante (*figure*).



On part d'une éprouvette de fer de pureté technique fortement écrouie par laminage; elle subit un recuit de purification et d'homogénéisation de 15 h à 950° C dans un four ne présentant pas de gradient de température. La moitié B de l'éprouvette subit alors le traitement de polygonisation

(1) J. Montuelle, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 204.

par translation du front de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ à 60 mm/h. L'éprouvette est écrouie de 3 % par traction et finalement recuite 70 h à 880° C. Tous les traitements thermiques sont effectués dans un courant d'hydrogène pur et sec.

La macrographie montre que la partie A de l'éprouvette a donné de gros cristaux non polygonisés de plusieurs centimètres carrés; la partie B de l'éprouvette est restée polycristalline; de plus, les cristaux de cette partie de l'éprouvette ne se sont pas développés et la micrographie révèle pour chaque grain l'existence de nombreux sous-joints de polygonisation. Nous n'avons jamais pu préparer de gros cristaux de fer par la méthode de l'écrouissage critique en appliquant cet écrouissage à une matrice polygonisée. Un écrouissage plus important donnerait naissance à un trop grand nombre de germes.

Dans le cas du fer très pur préparé au laboratoire de Vitry, on avait déjà signalé l'inhibition de la recristallisation sous forme de gros cristaux par le phénomène de polygonisation [2]. Dans nos expériences, la stabilité de l'état polygonisé du fer apparaît avec un fait nouveau, puisqu'il est nécessaire de fournir à ce métal un supplément d'écrouissage notable pour provoquer sa recristallisation.

MÉTALLOGRAPHIE. — *Au sujet de la mise en évidence de la polygonisation de l'aluminium par la méthode des rayons* X *et par la micrographie*. Note de M. **Christian de Beaulieu**, transmise par M. Georges Chaudron.

Un article récent de MM. H. Lambot, Z. Vassamillet et J. Dejace sur la polygonisation de l'aluminium [1] nous incite à rappeler quelques résultats obtenus au cours de nos recherches.

Ces auteurs montrent l'existence d'une striation très fine de toutes les taches de Laue à grande distance obtenues par une méthode de focalisation en rayonnement monochromatique. Dans nos expériences, et en utilisant une méthode de focalisation à grande distance en rayonnement polychromatique (méthode de Guinier-Tennevin), nous avons constaté seulement une subdivision en une série de petites taches, à la suite de recuits à haute température; d'autre part, nous avons pu relier les aspects observés par micrographie et l'interprétation des taches de diffraction obtenues sur les mêmes cristaux [2]. Il semble donc que les striations fines et périodiques observées par M. Lambot dans toutes les taches

(2) J. Talbot, C. de Beaulieu et G. Chaudron, *Comptes rendus*, **236**, 1953, p. 818.

(1) *Acta Met.*, 1955, p. 157.

(2) C. de Beaulieu, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 522.

obtenues et la subdivision en taches plus petites ne correspondent pas au même phénomène.

Nous avons également montré la nécessité de travailler avec un métal aussi bien défini que possible au point de vue de sa pureté et de son état de recristallisation. En effet, nous avons obtenu la subdivision des taches de rayons X après quelques heures à 630° C pour un aluminium 99,999 %, au lieu des quelques jours nécessaires avec un aluminium technique 99,5 % [3].

Nous avons souligné l'importance des tensions internes pour favoriser le réarrangement des dislocations en parois; la trempe, donnant une faible déformation plastique et créant des tensions internes élevées est une méthode de choix pour obtenir la polygonisation de grands cristaux. Des expériences récentes effectuées au laboratoire de Vitry soulignent encore ce point de vue [4]. On a montré que le simple fait de passer à faible vitesse un monocristal dans un four à 630° C provoque la polygonisation du cristal. L'influence, sur ce phénomène, de très faibles teneurs en certains métaux est actuellement à l'étude au laboratoire.

Nous avons aussi montré que la subdivision des taches de Laue ne se produisait qu'à la suite d'un recuit à une température relativement élevée. Un monocristal d'aluminium 99,999 % n'évolue pas après trempe pour des recuits prolongés à 400 ou 500°. On observe les phénomènes de polygonisation uniquement vers 630°.

Tous nos résultats nous ont permis de considérer l'état polygonisé comme un état très stable, postérieur à la recristallisation. L'apport d'énergie produit par le chauffage à température élevée permet la diffusion des dislocations et leur réarrangement à l'intérieur d'un cristal encore imparfait.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Théorie du mécanisme des réactions : sur l'estimation des barrières de potentiel.* Note (*) de MM. **Odilon Chalvet** et **Raymond Daudel**, présentée par M. Louis de Broglie.

Dans le cas des hydrocarbures alternants, le classement théorique des hauteurs de barrière de potentiel de plusieurs substitutions ou additions de même type n'est pas modifié quand on introduit l'hyperconjugaison pour calculer l'énergie du complexe intermédiaire.

Différents procédés [1] ont été proposés pour calculer la contribution $\Delta E_{\pi}^{\neq}$ du

---

(3) C. de Beaulieu, J. Talbot et G. Chaudron, *Comptes rendus*, **239**, 1954, p. 270.

(4) J. Montuelle et G. Chaudron, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 1167.

(*) Séance du 18 juillet 1955.

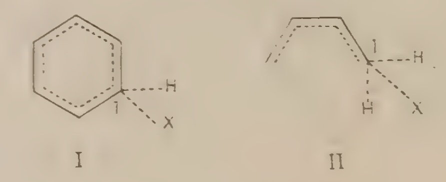
(1) Wheland, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 1942, p. 900; Sixma, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **72**, 1953, p. 273.

système π d'une molécule à la hauteur de la barrière de potentiel d'une réaction se produisant sur celle-ci.

Dans tous ces procédés, on admet que les atomes attaqués au cours de la réaction sortent du système π. Muller, Pickett et Mulliken ([2]) ont montré comment on pouvait, au contraire, introduire ces atomes et même une partie du réactif dans le système π du complexe intermédiaire, au moyen d'une technique qui s'apparente à celle de l'hyperconjugaison.

Nous utilisons ici ce procédé pour évaluer ΔE_{π}. Nous envisageons d'abord les réactions de substitution mettant en jeu l'action d'un réactif X sur un hydrocarbure alternant.

$\Delta E_{\pi}^{\ddagger}$ est alors la différence entre l'énergie du système π d'un complexe tel que I ou II et de celle du système π de l'hydrocarbure initial.



Dans le cas I où l'attaque a lieu sur un groupe CH nous adoptons les paramètres proposés par Muller et Collaborateurs ([2]), soit

$$\alpha_{C_1} = \alpha; \qquad \beta_{C=XH} = 2\beta; \qquad \alpha_{XH} = \alpha - 0,5\,\beta.$$

Dans le cas II où l'attaque a lieu sur un groupe CH_2 nous adoptons les paramètres

$$\alpha_{C_1} = \alpha; \qquad \beta_{C=XH} = 2,5\,\beta; \qquad \alpha_{XH} = \alpha - 0,5\,\beta.$$

Ils correspondent au cas où X = H. Le groupe XH introduit 0, 1, 2 électrons π selon que X est un ion positif, un radical libre ou un ion négatif.

La figure 1 montre la relation entre $\Delta E_{\pi}^{\ddagger}$ calculé en unités β selon ce procédé en fonction de $\Delta E_{\pi}^{\ddagger}$ calculé selon le procédé de Wheland dans le cas d'une substitution électrophile dans la série des acènes (courbe *a*, complexe de type I) ou dans la série des polyènes (courbe *b*, complexe de type II). *On voit que dans chaque série l'ordre des* ΔE_{π} *ne dépend pas du procédé de calcul.*

Les valeurs figurant sur ces courbes ont été obtenues en négligeant les intégrales de recouvrement, mais on a vérifié que leur introduction ne modifie pas nos conclusions.

Nous avons étendu cette étude au cas des réactions d'addition à un temps

([2]) *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 1954, p. 4770.

mettant en jeu l'action d'un réactif neutre X_2 et demandant, par conséquent, la considération d'un complexe tel que :

contenant $n + 2$ électrons, si n est le nombre des carbones. Dans ce cas encore, les conclusions précédentes restent valables.

Dans le cas des paramètres choisis et pour les hydrocarbures alternants, l'effet de l'hyperconjugaison ne modifie donc pas les résultats de la méthode de Wheland. Il est probable que de petites variations de paramètres ne modifieraient pas ces résultats. On pourrait donc, *a priori*, penser qu'on peut définitivement négliger cet effet. Mais, en fait, il est possible que celui-ci soit important dans le cas des molécules hétéroatomiques ou substituées et dans celui des hydrocarbures non alternants. Il est également probable qu'il permettra d'étudier l'effet de la nature du réactif sur ΔE_{π}^{-}, ce que ne permettait pas le procédé de Wheland. Nous étudions actuellement ces questions.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une nouvelle méthode d'étude des arséniates métalliques. Application aux arséniates de nickel.* Note (*) de M. **Henri Guérin** et M[lle] **Jeannine Masson**, présentée par M. Georges Chaudron.

On montre comment on peut mettre à profit la pyrolyse fractionnée des arséniates pour explorer certains systèmes $As_2O_5—OX—OH_2$ non encore étudiés. C'est ainsi que dans le cas des arséniates de nickel, nous avons pu identifier les sels : $2As_2O_5.ONi.5OH_2$, $2As_2O_5.ONi$, $As_2O_5.ONi.3OH_2$, $As_2O_5.ONi$, $As_2O_5.2ONi.5OH_2$, $As_2O_5.2ONi$, $As_2O_5.3ONi.8OH_2$, $As_2O_5.3ONi$.

Lors d'une étude sur les arséniates alcalino-terreux, l'un de nous (1) avait constaté que par des pyrolyses dans le vide, opérées à des températures convenables, on pouvait passer des métaarséniates alcalino-terreux aux orthoarséniates tribasiques.

L'examen de nombreux arséniates nous a permis de démontrer le caractère général de cette décomposition et d'en déduire les règles essentielles (2).

(*) Séance du 18 juillet 1955.

(1) H. Guérin, *Comptes rendus*, **201**, 1935, p. 1133; **202**, 1936, p. 223; *Bull. Soc. Chim.*, 4, (3), 1937, p. 1472.

(2) H. Guérin et coll., *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 440-445.

Mis à part le cas particulier des arséniates de mercure (²), on peut considérer jusqu'ici qu'un arséniate $As_2O_5.nOX$ où X représente un métal, est d'autant plus stable à la chaleur qu'il est caractérisé par un rapport moléculaire OX/As_2O_5 plus élevé. Si l'on part du sel correspondant au rapport OX/As_2O_5 minimum ($2As_2O_5.OX$ par exemple), des températures judicieusement choisies conduiront à des sels de plus en plus basiques : métaarséniate, pyroarséniate, biarséniate pentabasique, orthoarséniate tribasique, arséniate tétrabasique et finalement à l'oxyde du métal considéré ou même à ce métal.

Une application intéressante de ces pyrolyses fractionnées consiste à les utiliser pour explorer les systèmes As_2O_5—OX—OH_2 encore peu étudiés. Lorsqu'on veut connaître tous les arséniates d'un métal susceptibles d'exister, la seule méthode sûre et rationnelle consiste à établir le diagramme d'équilibre As_2O_5—OX—OH_2, à diverses températures : c'est ce que nous avons déjà fait pour les arséniates alcalino-terreux [4], pour ceux de cuivre [5] et de mercure [3]. Une telle étude qui exige un très grand nombre de déterminations analytiques et peut être rendue très délicate par les faux équilibres qui se produisent fréquemment, est toutefois facilitée lorsqu'on connaît certains sels susceptibles d'être caractérisés : or les données concernant certains arséniates encore à étudier sont parfois très sommaires et nous avons pensé que la pyrolyse fractionnée pouvait fournir, dans ce cas, d'utiles indications.

En effet, si l'on tente de préparer l'arséniate le plus acide, on obtiendra par déshydratation l'arséniate $As_2O_5.nOX$ caractérisé par le rapport OX/As_2O_5 minimum et une série de pyrolyses permettra d'identifier la plupart des arséniates $As_2O_5.nOX$ susceptibles d'exister. Si, comme l'ont montré certains essais opérés sur divers arséniates, il est possible, par action de la vapeur d'eau ou de l'eau, à la température ordinaire, sur les sels anhydres $As_2O_5.nOX$ de passer aux sels hydratés $As_2O_5.nOX.mOH_2$, on peut espérer obtenir les principaux sels devant être rencontrés au cours de l'étude du système As_2O_5—OX—OH_2.

Nous avons pensé appliquer ce mode d'investigation aux arséniates de nickel sur lesquels les données bibliographiques étaient très restreintes.

Nous avons donc cherché à préparer l'arséniate de nickel le plus acide possible par agitation prolongée à 60° de la suspension résultant de l'action de l'acide arsénique concentré (71 %) sur de l'hydroxyde de nickel ou du carbonate basique de nickel.

(³) H. Guérin et R. Boulitrop, *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 447.

(⁴) H. Guérin, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1938, p. 1472; *Ann. Chim.*, (11), 16, 1941, p. 101-151; H. Guérin et S. Michel, *Comptes rendus*, 214, 1942, p. 1005.

(⁵) H. Guérin et R. Mas, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1615.

Divers essais nous ont conduits à identifier ainsi par la méthode des restes un sel jaune, en petits cristaux tabulaires répondant à la formule : $2\,As_2O_5.ONi.5\,OH_2$. Ce sel, qui ne semble exister qu'au contact de solutions d'acide arsénique titrant entre 71 et 68 % de As_2O_5, n'avait pas été signalé jusqu'ici. Chauffé à 400° dans le vide, il fournit un sel nouveau $2\,As_2O_5.ONi$, microcristallin, de couleur jaune sale. Ce composé, porté à 550° dans le vide, se transforme en *métaarséniate de nickel* : $As_2O_5.ONi$, sel microcristallin, jaune clair, qui, mis au contact de la vapeur d'eau, conduit à *l'orthoarséniate mononickeleux :* $As_2O_5.ONi.3\,OH_2$ $[(AsO_4H_2)_2\,Ni.OH_2]$ sel vert, cristallisé en aiguilles, qui, ainsi que le métaarséniate, n'était pas connu jusqu'ici.

Le métaarséniate de nickel porté à 650° dans le vide se transforme en *pyroarséniate de nickel* $As_2O_5.2ONi$, composé ocre microcristallin, ayant un spectre de rayons X très net.

Mis au contact d'eau, ce sel s'hydrate en *orthoarséniate binickeleux :* $As_2O_5.2\,ONi.5\,OH_2$ $[AsO_4HNi.2\,OH_2]$, jaune vert, cristallin et hydrolysable.

Le pyroarséniate de nickel est décomposable dès 750° dans le vide, avec formation d'*orthoarséniate trinickeleux*; $As_2O_5.3\,ONi$, $[(AsO_4)_2Ni_3]$ jaune vert, insensible à l'action de l'eau, même à 100°.

L'hydrate $As_2O_5.3\,ONi.8\,OH_2$ qui existerait dans la nature, n'a pu être obtenu que par hydrolyse de l'orthoarséniate bibasique. C'est un sel vert cristallisé qui est pratiquement déshydraté vers 250°; il en résulte un composé de couleur ocreuse qui se transforme à 600° en un corps jaune vert apparaissant beaucoup mieux cristallisé aux rayons X.

Cet orthoarséniate tribasique anhydre, porté au-dessus de 850° se décompose en oxyde de nickel vert clair, sans que l'on puisse mettre en évidence de composés intermédiaires.

En résumé, la méthode de pyrolyse fractionnée appliquée à l'arséniate acide de nickel $2\,As_2O_5.ONi.5\,OH_2$ préparé pour la première fois, nous a permis de caractériser divers arséniates de nickel : $2\,As_2O_5.ONi$, $As_2O_5.ONi$, $As_2O_5.2\,ONi$, $As_2O_5.3\,ONi$, et indirectement $As_2O_5.ONi.3\,OH_2$ $As_2O_5.2\,ONi.5\,OH_2$, $As_2O_5.3\,ONi.8\,OH_2$, qui, mis à part ce dernier, étaient inconnus jusqu'ici; cette étude montre comment on peut mettre à profit la pyrolyse fractionnée pour explorer les systèmes du type As_2O_5—OX—OH_2.

Les résultats déjà obtenus par pyrolyse de quelques phosphates permettent de considérer que la même méthode peut être appliquée pour l'étude de certains systèmes P_2O_5—OX—OH_2.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur les propriétés chimiques de l'hexafluorure de sélénium.* Note (*) de M. **Christian Dagron**, présentée par M. Paul Lebeau.

L'hexafluorure de sélénium agit sur les éléments à diverses températures en les transformant en fluorures et séléniures qui ont été caractérisés, puis identifiés spectrographiquement. L'apparition de sélénium libre résulte dans certains cas de la décomposition du séléniure au contact d'un excès de F_6Se. Avec AsH_3, cet excès conduit à la formation du tétrafluorure F_4Se.

L'hexafluorure de sélénium a été préparé par action directe du fluor sur le sélénium, recueilli sur l'eau, desséché et rectifié. Il est sublimable à — 110° sous une pression de 3 mm de mercure, et sa pureté a été contrôlée par l'analyse.

Il est peu soluble dans l'eau, qui en dissout 2 cm³ ± 0,05 par litre à la température de 16°.

Chauffé avec de l'hydrogène, il ne réagit pas au-dessous de 700° et l'on n'observe pas de modification de la composition du mélange gazeux. Mais, sous l'action répétée des étincelles électriques, il se produit une décomposition progressive, aboutissant finalement à la formation de gaz fluorhydrique et de sélénium.

Avec l'hydrogène sulfuré, on obtient au contact de l'étincelle électrique une réaction instantanée qui fournit, quelles que soient les proportions relatives des corps réagissants, du gaz fluorhydrique et du soufre mélangé ou combiné à du sélénium.

Dès la température ordinaire, l'hydrogène sélénié laisse apparaître un dépôt de sélénium, et la décomposition est complète en quelques jours, même à l'obscurité.

L'hydrogène arsénié, selon les quantités utilisées, libère, à côté du gaz fluorhydrique, de l'arsenic, du sélénium, F_3As et même F_4Se dont l'existence et la facile altérabilité au contact de l'eau ont déjà été mises en évidence par P. Lebeau [1]. On réalise ainsi facilement les transformations suivantes avec divers mélanges que l'on dilue dans de l'azote, de façon à modérer l'intensité des réactions et éviter des explosions :

$$F_6Se + 2AsH_3 \rightarrow 6FH + 2As + Se,$$
$$F_6Se + AsH_3 \rightarrow 3FH + F_3As + Se,$$
$$3F_6Se + AsH_3 \rightarrow 3FH + F_3As + 3F_4Se.$$

La formation de F_4Se, qui a lieu également au contact du fluor et du

(*) Séance du 18 juillet 1955.

(1) *Comptes rendus*, **145**, 1907, p. 190.

sélénium à basse température, montre que ce fluorure peut intervenir dans certaines actions de F_6Se.

L'arsenic est attaqué vers 180°, l'antimoine à 100° et le silicium vers 250°.

Avec les métaux alcalins, on observe une altération superficielle, surtout après fusion, puis une combustion : pour le potassium vers 60°, pour le lithium et le sodium au-dessus de 500°.

L'étain, le mercure, le plomb et le bismuth se recouvrent, dès la température ordinaire, d'une mince couche d'un mélange de fluorure et de séléniure des métaux correspondants. Sous forme de limailles très fines, une réaction vive apparaît à 220° avec l'étain, à 150° avec le plomb et le bismuth. En effet, dans le cas de l'étain, cette température de 220° est aussi celle de l'attaque du séléniure stanneux par l'hexafluorure. Au-dessous, ce gaz donne seulement naissance à du fluorure et du séléniure stanneux; à température plus élevée, tout le sélénium est libéré à l'état élémentaire, si toutefois F_6Se est employé en excès, et dans un milieu suffisamment homogène. Dans le cas du plomb et dès la température ordinaire, tout le sélénium se combine au métal sous forme de séléniure, alors que dans ces conditions ce dernier seul est déjà décomposable sous l'action de F_6Se. Mais, ce séléniure qui prend naissance au-dessous de 150° n'est pas transformé, car il est protégé par le fluorure qui apparaît en même temps, tandis qu'au-dessus de cette température, comme pour l'étain et avec les mêmes restrictions, la totalité du sélénium est libérée à l'état élémentaire.

Le magnésium s'altère très peu au-dessous de 700°.

En masse, le fer s'attaque superficiellement vers 600°; mais, très divisé, sous forme de fer réduit, une combustion apparaît dès 100°.

Le chrôme réagit vers 300°, le zinc vers 400°, le cuivre à 180°, l'argent vers 270°. L'or reste inaltéré au-dessous de 700°. L'uranium brûle vivement à 180°.

L'identification des produits obtenus a été réalisée par voie chimique et aussi par les spectres de rayons X.

Le fluorure d'uranium F_4U fournit ainsi un spectre identique à celui correspondant à la structure triclinique déjà décrite pour ce corps.

La maille du séléniure de plomb SePb est un cube à faces centrées, dont la mesure de l'arête nous a donné 6,110 Å ± 0,006 tandis que la valeur fournie par Olshausen (²), Ramsdell (³) et Goldschmidt (⁴) en 1925 et 1926 est de 6,14 Å.

Le séléniure de mercure SeHg est encore un cube à faces centrées, dont

---

(²) *Z. Krist.*, **61**, 1925, p. 463.

(³) *Ann. Min.*, **10**, 1925, p. 281.

(⁴) *Naturwissenschaften*, **14**, 1926, p. 477.

la longueur de l'arête de 6,068±0,04 Å correspond à la valeur déjà donnée par Zachariasen en 1926 ([5]).

GÉOLOGIE. — *Sur le contact Crétacé moyen-Crétacé supérieur au Sud du Massif de l'Ouarsenis occidental* (*Algérie*). Note (*) de M. **Jean Polvèche**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Une meilleure connaissance des structures permet de mettre en évidence un important contact anormal entre l'Albo-cénomanien du Tell occidental et le Crétacé supérieur sud-tellien.

On sait que le massif de l'Ouarsenis est constitué en majeure partie par une énorme masse de sédiments crétacés à structure relativement complexe ([1]). J. Repelin ([2]), puis M. Dalloni ([3]), ([4]), ont été les premiers à définir la stratigraphie du Crétacé de cette région et à en esquisser les grandes lignes tectoniques.

La partie Sud du massif de l'Ouarsenis est ici composée exclusivement par un complexe albo-cénomanien très épais, limité vers le Sud par les marno-calcaires sénoniens de la bordure sud-tellienne. C'est le contact entre ces deux zones bien distinctes qui est précisé ci-dessous.

On peut distinguer dans cette partie du massif de l'Ouarsenis, deux ensembles bien homogènes. Le premier, à l'Ouest, est composé exclusivement par des schistes et grès albiens. Il forme une bande Nord-Sud qui occupe la bordure Est de la feuille d'Aïn Dalia. Cet important massif albien, dont la puissance doit dépasser 500 m, affleure ici sur plus de 100 km². Le second, à l'Est du précédent, est constitué en majeure partie par les calcaires et marnes du Cénomanien. On y rencontre aussi, dans les axes anticlinaux, un peu de flysch albien. Dans cet ensemble, les calcaires cénomaniens reposent, soit en concordance ($x = 382,5$, $y = 268,5$), soit par contact anormal ($x = 389$, $y = 271,4$) sur les schistes et grès albiens. Ce massif calcaire occupe la majeure partie de la moitié Est de la feuille d'Aïn Dalia. Une lame de Trias sépare nettement les deux massifs près du marché du Melâb.

Ces deux masses homogènes montrent une tectonique assez complexe

---

([5]) Zachariasen, *Z. physik. Chem.*, 124, 1926, p. 436.

(*) Séance du 18 juillet 1955.

([1]) Cette Note n'envisage que la bordure Sud de ce massif, correspondant à la feuille d'Aïn Dalia et à la partie Est de celle de Guillaumet.

([2]) *Ann. Fac. Sciences Marseille* (*Thèse*, 1895).

([3]) *Bull. Serv. Carte Géol. Algérie*, 2e série, n° 13, 1936.

([4]) *XIXe Congrès géol. intern. Alger*, Monogr. rég., 1re série, Algérie, n° 24, 1952.

dans le détail mais relativement simple dans l'ensemble, surtout si on la compare à celle qui affecte les terrains situés plus au Sud. C'est pour cette raison que j'avais considéré ([5]) que l'Albo-cénomanien représentait l'autochtone.

Les marnes du Crétacé supérieur limitent au Sud les affleurements de ces massifs albien et cénomanien. Si l'on étudie attentivement le contact Crétacé moyen-Crétacé supérieur, on n'observe *jamais* la transgression du Crétacé supérieur *sur* le Crétacé moyen. Par contre, quand le contact est bien visible, on constate *toujours* que le flysch albien ou les calcaires cénomaniens reposent *sur* les marnes sénoniennes. Une lame de roches triasiques se rencontre très souvent à ce niveau; elle constitue un excellent repère ($x = 392$, $y = 267{,}4$). La surface de ce contact anormal peut être voisine de l'horizontale; elle peut s'incliner plus ou moins et parfois même devenir presque verticale. Le contact anormal traverse d'Est en Ouest, presque entièrement, la feuille d'Aïn Dalia; on peut ainsi le suivre sur plusieurs dizaines de kilomètres. Comme c'est dans cette région que l'Albo-cénomanien, constituant les hauts sommets du Tell, apparaît le plus au Sud, le contact Crétacé moyen-Crétacé supérieur, qui était orienté d'Est en Ouest dans la vallée de l'oued Bou Zigza, remonte vers le Nord et prend la direction Nord-Sud, à l'Est du massif cénomanien, le long de la route Vialar-Molière et, à l'Ouest, au pied des Djebels Korn et Mankoura. Si la structure de la bordure Ouest est relativement facile à définir (l'Albien du Mankoura, à pendage Est, chevauchant une série crétacée plus récente), il n'en est pas de même à l'Est, où l'on observe, au voisinage immédiat du Cénomanien, la bande triasique habituelle, le Sénonien, l'Yprésien, l'Éocène supérieur, le Medjanien et le Miocène. Quoi qu'il en soit, un contact anormal limite à l'Est, au Sud et à l'Ouest le massif albo-cénomanien qui chevauche des terrains plus récents.

Ce contact anormal délimite deux ensembles indépendants au point de vue tectonique. On observe, en effet, des directions différentes dans le Crétacé moyen et dans le Crétacé supérieur qui affleurent côte à côte. De plus, le contact anormal recoupe les plis relativement simples affectant le Crétacé moyen. Enfin, les lames de Trias, nombreuses dans le Sénonien, n'existent pas à l'intérieur du massif albo-cénomanien qu'elles auraient dû normalement traverser.

Les contours, l'homogénéité du massif crétacé moyen, l'indépendance tectonique des ensembles Crétacé moyen-Crétacé supérieur, nous obligent à admettre un décollement généralisé du Crétacé moyen. Le massif albo-

---

([5]) Caire, Glangeaud, Mattauer et Polvêche, *Bull. Soc. Géol. France*, (6), 3, fasc. 9, 1953.

cénomanien reposant sur un coussinet de Trias aurait glissé, du Nord vers le Sud, sur une série marneuse plus récente.

Si les complications tectoniques que l'on observe en remontant vers le Nord ne sont pas encore toutes expliquées, la limite Sud du chevauchement frontal du massif albo-cénomanien n'est pas rectiligne; de nombreuses digitations s'avancent plus ou moins loin vers le Sud. Les plus importantes atteignent le parallèle 263 (carroyage Lambert), tandis que le Sénonien s'observe à l'intérieur du massif, au moins jusqu'au parallèle 271. Il faut donc admettre, si l'on considère exclusivement la bordure Sud, que le déplacement atteint au moins 8 km. Dès à présent, si l'on tient compte des levers sur les limites Est et Ouest, on peut poser l'hypothèse d'un charriage de plus de 15 km.

Cet important charriage de l'Albo-Cénomanien du Tell sur le Crétacé supérieur de la bordure sud-tellienne ne constitue pas un fait exceptionnel. On peut observer, plus à l'Ouest, sur la feuille de Guillaumet, des faits identiques. M. Mattauer [6] a déjà décrit des nappes à matériel crétacé inférieur et moyen dans l'Ouarsenis nord-oriental. Ce style tectonique n'est donc pas particulier au domaine sud-tellien : dans le Tell proprement dit, on retrouve, si l'on tient compte de la différence de plasticité des matériaux mis en mouvement, des accidents analogues à ceux déjà étudiés plus au Sud.

GÉOLOGIE. — *Le Jurassique du massif de Bou-Rheddou (Nord de Tiaret, Algérie).* Note [*] de MM. **William J. Arkell** et **Georges Busson**, transmise par M. Pierre Pruvost.

En cartographiant le massif de Bou-Rheddou (feuilles au 1/50 000e *Montgolfier*, *Waldeck-Rousseau*, *Tiaret*, *Prevost-Paradol*), on a trouvé, au-dessus de dolomies et quartzolites (Dogger?), des faunes de Céphalopodes allant de l'Oxfordien sup. (zones à *transversarium* et à *bimammatum* sous le faciès *ammonitico rosso*) au Tithonique. Cette série reposerait sur le microgranite du Bechtout.

Connu déjà de Pomel en 1881 [1], le Jurassique de Bou-Rheddou n'avait plus fait, jusqu'à ces dernières années, l'objet d'aucune étude, à tel point qu'il n'est plus indiqué sur la 3e édition du 800 000e et la 1re du 500 000e. En 1952, des géologues [2] redécouvraient cet affleurement : leurs contours furent utilisés sur la 2e édition du 500 000e,

---

(6) *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 439.

(*) Séance du 18 juillet 1955.

(1) *Carte géologique provisoire de l'Algérie* au 1/800 000e.

(2) *XIXe Cong. géol. int.*, monog., 1re série, n° **20**, p. 28, pl. III et IV; n° **24**, p. 26.

qui ne mentionne d'ailleurs que du Lusitanien; d'autre part, la même année, M. Dalloni (²) a signalé l'existence de cet affleurement.

La succession ci-dessous résume, de haut en bas, des coupes prises en divers points du massif.

1. Alternance de marnes grises ou jaunâtres, de calcaires oolithiques à Entroques, ou à grain fin et de dolomies formant les principaux sommets de la région. Les Céphalopodes, en mauvais état (*Virgatosphinctes?*, *Lithoceras?*, *Berriasella?*, *Aulacosphinctes?*) suggèrent un âge TITHONIQUE SUPÉRIEUR ou MOYEN. Les Brachiopodes abondent (³) : *Cheirothyris aculeata* Cat., *Terebratula* cf. *zieteni* De Lor., *T. moravica* Glock (épaisseur : 60 m).

2. Marnes (épaisseur : 15 m) tendres, grises, à très petits Perisphinctidés pyriteux et? *Cyrtosiceras* sp., surmontant des calcaires (épaisseur : 55 m) massifs, à accidents siliceux, et capricieusement dolomitisés.

3. Marnes tendres, grises ou jaune-miel à rognons de calcaires gris-violacé, contenant des Céphalopodes, d'âge probable KIMERIDGIEN MOYEN : *Aspidoceras gourguechoni* Perv., *Aulasimoceras* aff. *auberti* Perv., *Katroliceras* cf. *zitteli* Spath (= *Holcostephanus* cf. *celsus* Perv.) et des Phyllocératidés; des Échinodermes (³) : *Collyrites carinata* Desm., *Holectypus* cf. *punctulatus* Desor.; et de plus des Aptychus calcaires (³) : *Lævaptychus latus* Park., *Lamellaptychus inflexicostata* Tr. var. *cincta* Tr., *L. lamellosa* Park. var. *cincta* Tr. (épaisseur : 30 m).

4. Quelques décimètres de calcaires marneux, rognonneux, contenant localement *Perisphinctes* cf. *achilles* d'Orb. et *Cidaris glandifera* Gold. (³), font le passage à une barre de calcaires compacts, en bancs bien réglés de 0,5 à 1 m, à texture « graveleuse » ou microbréchique et débris organiques nombreux. La partie inférieure nous a livré : *Nebrodites* cf. *agrigentinus* Gem., *N.* cf. *venetianus* Perv., des *Aspidoceras*, *Phylloceras*, *Sowerbyceras*, pouvant être d'âge KIMÉRIDGIEN INFÉRIEUR (épaisseur : 90 m).

5. Marnes grises sans fossiles (épaisseur : 0 à 10 m) surmontant une série (épaisseur : 10 à 20 m) de marnes lie-de-vin, calcaires rognonneux (formés essentiellement d'Ammonites, d'*Aptychus*, de rostres et phragmocones de Bélemnites et de quelques tiges d'Encrines), calcaires gris massifs et petits bancs de grès. La faune caractérise la zone à *P. bimammatum*, ou RAURACIEN de Haug (⁴) : *Phylloceras plicatum* Neum., *Calliphylloceras benacense* Cat., *Holcophylloceras polyolcum* Ben., *Sowerbyceras protortisulcatum* Pomp., *S.* aff.? *helios* Noetling, *Hemilytoceras polyanchomenum* de Riaz, non Gem., *H. polycyclum* Neum., *Lissoceras erato* d'Orb., *Glochiceras lingulatum* Quenst., divers *Taramelliceras*, *Ochetoceras marantianum* d'Orb., *Trimarginites* sp., *Epipeltoceras berrense* Favre, *Euaspidoceras* cf. *striatocostatum* Dorn, *E.* (*Paraspidoceras*) *helymense* Gem., *Aspidoceras* cf. *tietzei* Neum., *Physodoceras* sp., *Nebrodites regalmicensis* Gem., *N.* cf. *venetianum* Perv., non Zittel, *Sutneria præcursor* Diet., *Perisphinctes Kobelti* Neum., *P. latus* Oppen., *P. abeli* Oppen., et divers autres, *Lævaptychus thuburbensis* Perv.; et de plus (³) : *Lævaptychus lævis-latus* Meyer, *Lamellaptychus* sp.; quelques rares Échinodermes (³) : *Collyrites carinata* Desm., *Pseudodiadema oranense* Per. et Gaut., *Rhabdocidaris caprimontana* Desor.

6. Grès brun-jaunâtre, mal consolidés, en bancs massifs (épaisseur : 10 à 25 m).

7. Calcaires rognonneux (prédominants) et marnes argileuses lie-de-vin, lits de calcaires massifs. Les Céphalopodes, très nombreux, caractérisent la zone à *transversarium*

(³) *Déterminations* : MM. Devriès (Échinodermes) et Sornay (Aptychus, Brachiopodes).

(⁴) Le terme *Séquanien*, pris dans des sens trop divers, n'a pas été employé ici. Nous avons cartographié en Kiméridgien les calcaires surmontant la zone à *bimammatum*.

(= ARGOVIEN de Haug) : *Phylloceras plicatum* Neum., *Holcophylloceras polyolcum* Ben., *Calliphylloceras benacense* Cat., *Sowerbyceras tortisulcatum* d'Orb., *Hemilytoceras polyanchomenum* de Riaz, *Lissoceras erato* d'Orb., *Euaspidoceras oegir* Op., *E. edwardsianum* Gem., non d'Orb., *Perisphinctes lucingæ* Favre, *P. birmensdorfensis* Moesch, *P. ronchadzei* Dechaseaux, *Trimarginites arolicus* Op., *Ochetoceras canaliculatum* von Buch, *Campylites* cf. *henrici* d'Orb., *Taramelliceras flexuosum* Münster, *Gregoryceras toucasianum* d'Orb., *G. pervinquieri* Spath, *Divisosphinctes grossouvrei* Siem (épaisseur : 15 m).

8. Calcaires gris ou noirâtres, en bancs bien réglés, à texture oolithique ou grumeleuse, à empreintes d'Ammonites, passant vers la base à des dolomies jaunâtres, pulvérulentes (épaisseur : 5 m).

9. Dolomies massives, en bancs de 0,5 à 3 m, parfois légèrement silicifiés ou passant à de véritables quartzolites. Vers la base apparaissent des lentilles (?) de calcaires blancs, à grain fin (épaisseur : 90 m, au moins). Par comparaison avec la vallée de l'oued El-Abd ([5]), ([6]), ces dolomies pourraient être considérées comme appartenant au Dogger. Le Callovien et l'Oxfordien inférieur seraient représentés seulement par les calcaires **8**, à moins que, comme à Tagremaret, ils ne manquent entièrement (G. Lucas, communication orale).

Le mur de ces séries est inconnu. Localement, l'extrême abondance dans le Miocène transgressif, qui entoure le Jurassique, de galets de microgranite (analogue minéralogiquement à celui du Bechtout) ayant parfois jusqu'à 30 cm de diamètre, donne à penser que ce microgranite, venu en affleurement au Miocène, forme le substratum immédiat de la série actuellement visible.

Ainsi, une stratigraphie du Jurassique supérieur ayant pu être établie grâce à des faunes d'Ammonites, cet affleurement devient un nouveau jalon dans les reconstitutions paléogéographiques. Située aux confins des faciès peu profonds des Hautes-plaines oranaises et des faciès plus profonds du Tell ([5]), la série présente bien des traits mixtes. L'ampleur et la fréquence des changements de faciès et des variations d'épaisseurs qui y sont visibles, soulignent ce caractère de zone de passage entre des régions à conditions de sédimentation différente.

GÉOLOGIE. — *Métamorphisme de contact dans les charbons intra-alpins.* Note de

Mlle **Simone Durif** et M. **Robert Feys**, présentée par M. Pierre Pruvost.

On sait que les niveaux charbonneux du Carbonifère de la zone intra-alpine française (Briançonnais) sont affectés par un léger métamorphisme régional, responsable de leur transformation en *anthracites* ([1]).

Par ailleurs, ces charbons sont fréquemment modifiés par l'intrusion

---

([5]) G. Lucas, *XIXe Cong. géol. inter.*, monog., 1re série, n° **21**, 1952.

([6]) J. Welsch, *Thèses*, Paris, 1890, p. 59, *fig.* 10.

([1]) R. Feys, *C. R. Somm. Soc. Géol. Fr.*, 1954, n° **16**, p. 403-406.

de roches éruptives ([2]). Il est intéressant de comparer les résultats de l'étude pétrographique des charbons ainsi modifiés, faite au microscope métallographique, et de leur examen aux rayons X.

Le plus souvent, les intrusions éruptives qui lardent le Carbonifère briançonnais sont de minces sills de microdiorite, injectés dans la formation houillère suivant les niveaux charbonneux. Au contact, et jusqu'à une distance de quelques centimètres au maximum de l'intrusion, le charbon est alors transformé en *coke géologique*, de couleur gris terne. Des sections polies de ces cokes, examinées en lumière réfléchie, révèlent une structure vacuolaire; la matière d'origine charbonneuse constituant les parois intervacuolaires se montre formée par l'agrégat de multiples paillettes biréfringentes, sans orientation optique commune, sortes de cristallites ayant les propriétés optiques du graphite. Mais l'une de nous (S. D.) a examiné aux rayons X deux échantillons de tels cokes naturels, provenant l'un de Valloires, l'autre de la rive gauche de la Guisane ([3]). Il a été effectué des diagrammes Debye-Scherrer, ainsi que des diagrammes sur film plan, afin de mettre en évidence de plus grandes distances réticulaires que celles qui sont accessibles sur film cylindrique dans les conditions usuelles : tous révèlent du quartz et de la chlorite, dont les raies à 14, 7, 4,7 et 3,5 Å sont nettes et caractéristiques. Quant à la substance carbonée, elle ne se manifeste par aucune raie ou anneau. Tout au plus peut-on constater un léger renforcement du fond continu entre 4,7 et 3,3 Å. Le carbone de ces « cokes géologiques » ne présente donc aucune organisation graphitique à l'échelle des rayons X.

Par contre, au Chardonnet ([3]) a été naguère exploité un gisement de « graphitoïde » décrit pour la première fois par Élie de Beaumont ([4]). Il s'agit en réalité d'un charbon chargé de graphite par métamorphisme; il se présente sous forme de veines interstratifiées dans la formation houillère, et qui ne se distinguent en rien, à première vue, des veines exploitées dans la même région pour l'anthracite. Ce métamorphisme est lié à la présence d'un énorme amas de roche éruptive, à structure grenue : c'est la « *Diorite du Chardonnet* », culminant à la Cée Haute (2874,5). Modifiés ici jusqu'à une distance de plusieurs dizaines de mètres du contact, les

---

([2]) R. Feys et C. Greber, 3e *Congrès Géologie Carbonifère Heerlen*, 1, 1951, p. 209-217, pl. 8 à 10.

([3]) Les échantillons dont il est question dans cette Note proviennent de :

a. Valloires : point coté 1913 au Nord-Est de Valloires, lieu dit « les Granges » (Savoie);

b. Rive gauche Guisane : sur l'arête de la crête des Rochers de Privé, à la cote 2650, au Sud du col de Chardonnet (Hautes-Alpes);

c. Chardonnet : dans un chantier de la mine abandonnée ; Travers-Bancs à la cote 2655, traçage Nord (Hautes-Alpes).

([4]) *Ann. Sc. Nat.*, 1re série, 15, 1828, p. 353-381, pl. 12.

niveaux charbonneux sont transformés en « graphitoïde », en rognons tuberculeux qui se délitent en grandes écailles contournées, noires et luisantes, lamelleuses, tachant fortement les doigts. Examinées en sections polies, ces lamelles présentent les caractères optiques du graphite, mais elles sont chargées des mêmes impuretés minérales que le charbon originel lui-même : quartz, pyrite, carbonates. Examiné aux rayons X de la même façon que les cokes géologiques précédents, ce « graphitoïde » *donne effectivement des raies du graphite* : certaines sont légèrement élargies, une ou deux autres ont un profil dissymétrique, mais elles sont suffisamment nombreuses et nettes pour qu'on puisse cette fois parler véritablement de graphite, dans un état de cristallisation moins parfait qu'un beau graphite naturel, mais incomparablement mieux organisé qu'un anthracite.

Ces résultats confirment et précisent l'idée, jusqu'ici surtout intuitive, d'un métamorphisme de contact des charbons intra-alpins suffisamment poussé pour qu'en certains points, tel le Chardonnet, il y ait effectivement transformation en graphite, au sens cristallographique du terme. Au Chardonnet, ce métamorphisme est anté-triasique, et affecte des terrains westphaliens (il y a ici lacune du Stéphanien). Il serait donc tardi-hercynien. Rappelons que dans une région voisine, les « *migmatites du Sapey* » témoignent d'un métamorphisme particulier, lui aussi tardi-hercynien, puisqu'il affecte des terrains postérieurs au Stéphanien moyen, et qu'il est lui-même antérieur au Néo-permien (5).

PÉTROGRAPHIE. — *Sur l'origine des éclogites de Sauviat (Creuse).* Note (*) de M. Maurice Chevenoy, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les éclogites ont fait, jusqu'à présent, l'objet de nombreuses études et diverses théories ont été émises quant à leur origine. L'examen détaillé du massif éclogitique de Sauviat, dans le Massif Central français, permet d'apporter d'utiles précisions sur ce problème.

Le massif basique de Sauviat se situe à une trentaine de kilomètres au Nord-Est de Limoges. Cartographié par L. de Launay comme serpentine, il fut brièvement décrit par Yang Kieh qui y mentionna la présence d'éclogites. Il comprend de nombreux types pétrographiques que l'on peut subdiviser en trois groupes, chacun d'eux correspondant à un certain nombre de termes nettement associés, tant dans leur gisement que génétiquement. Ce sont : 1° des éclogites et amphibolites congénères; 2° des grenatites et amphibolites grenatifères à olivine; 3° des gabbros *s. str.* et gabbros à grenat.

---

(5) F. Ellenberger, *Étude géologique du pays de Vanoise, Thèse*, 1954, Paris.

(*) Séance du 18 juillet 1955.

Le premier groupe, de beaucoup le plus important, forme la majeure partie du massif. Les éclogites se cantonnent en son centre, enrobées par les amphibolites. Les deux autres groupes apparaissent comme des accidents de superficie restreinte et se rencontrent dans le cœur du massif. L'ensemble est très nettement interstratifié dans les embréchites œillées et leptyniques de la série du Thaurion.

Les *éclogites* sont massives, à grain fin. La schistosité cristallophyllienne, toujours nette au microscope, parfois visible sur l'échantillon, est soulignée par la forme ovoïde des *grenats*, la disposition en lit des baguettes de *rutile*, l'orientation du *disthène* et du *diopside jadéitique* qui composent la roche. *Ilménite*, *quartz* et *pargasite* s'y rencontrent fréquemment.

Pyroxène, grenat et disthène sont plus ou moins affectés de transformations kélyphitiques qui, s'accentuant vers la périphérie du massif, passent à des amphibolites feldspathiques banales, à nombreux résidus éclogitiques.

Les amphibolites proches des embréchites sont sillonnées de veinules blanches quartzo-feldspathiques à grenat et sphène; ces filonnets, concordants ou non, d'autant plus abondants que l'on se rapproche des épontes du massif, sont manifestement en rapport avec la migmatisation qui a donné naissance aux embréchites. Ils montrent que la transformation des éclogites en amphibolites est ici antérieure aux phénomènes migmatiques, sans liens avec eux.

Les *grenatites à olivine* sont des roches très largement cristallisées, parfaitement orientées, à grenats elliptiques de 7 à 8 mm d'un beau rouge foncé. *Péridot* et *pargasite* sont, avec les *grenats*, les éléments principaux; ils sont groupés en lits alternants ou en aggrégats fusiformes; *bronzite*, *antigorite* et *magnétite* sont fréquentes. *Spinelle vert* et *hornblende* apparaissent comme produits de transformation.

Comme les éclogites, les grenatites donnent naissance à des amphibolites à résidus de grenat et d'olivine.

Les *Gabbros*, localisés principalement au Nord du hameau du Nouhaud, appartiennent à deux types : le premier, gabbro au sens strict, est une roche massive, sans orientation, qui a un aspect franchement éruptif. Structure et composition sont celles d'un gabbro normal; à fort grossissement, l'ensemble apparaît fortement recristallisé, avec développement de hornblende, diopside, bytownite. Dans le deuxième, aux éléments du gabbro précédent s'ajoutent le *grenat*, le *disthène* et le *rutile*, tous minéraux de néoformation. Ce faciès dérive, par recristallisation, du gabbro normal.

La structure et la composition minéralogique primitive du gabbro montrent son origine éruptive et sa mise en place antérieurement au métamorphisme. A ce dernier sont imputables les minéraux aberrants (disthène, grenat, rutile), qui sont, avec le diopside jadéitique, les constituants principaux des éclogites. Les éclogites du massif de Sauviat sont ainsi un terme de passage de l'évolution métamorphique des gabbros, évolution que nous schématiserons de la façon suivante : gabbro à diallage → gabbro à grenat, disthène, diopside, → éclogite → amphibolite kélyphitique → amphibolite feldspathique.

Voici, exprimée en pourcentage moléculaire, la composition chimique

de ces différentes roches, avec, pour comparaison, le type moyen éclogitique (*in* Lapadu-Hargues, 1953) :

	(1).	(2).	(3).	(4).	(5).	(6).
SiO_2........	53,0	52,2	51,0	51,5	40,7	44,8
Al_2O_3.......	16,0	12,9	8,1	9,0	6,3	12,5
Fe_2O_3.......	0,3	0,5	1,7	1,5	2,4	1,7
FeO........	3,3	4,9	4,9	8,0	6,1	5,6
MgO........	7,7	13,5	11,9	14,0	36,4	26,0
CaO........	16,4	13,5	11,6	13,0	6,4	13,6
Na_2O.......	1,9	2,3	2,0	2,5	1,1	1,0
K_2O........	0,7	0,3	0,2	0,5	0,1	0,3

(1) Gabbro normal. Sauviat. An. C. Rouger (Clermont, 1954).
(2) Gabbro à grenat. Sauviat. An. F. Théron (Clermont, 1955).
(3) Éclogite. Sauviat. An. C. Rouger (Clermont, 1954).
(4) Type moyen éclogitique. P. Lapadu-Hargues (1953).
(5) Grenatite à olivine. Sauviat. An. F. Théron (Clermont, 1955).
(6) Amphibolite à olivine. Sauviat. An. C. Rouger (Clermont, 1955).

L'évolution chimique du gabbro se traduit donc d'abord par une augmentation régulière de la teneur en ferromagnésiens, une diminution du silicium, de l'aluminium et du calcium. La grenatite à olivine constitue le terme extrême de cette transformation. Par la suite, l'ensemble éclogite-grenatite s'amphibolitise graduellement, l'apparition de kélyphite correspondant à une évolution chimique en sens inverse. Ce phénomène est illustré par la comparaison de la grenatite et de l'amphibolite qui en dérive, et, sur un plan plus général, du type moyen éclogitique et de la moyenne des amphibolites d'origine éclogitique.

Sorensen [1] interprète l'éclogite comme le produit de la transformation du gabbro dans une zone limitée de tension au début du métamorphisme. Quelle que soit la valeur de cette hypothèse, à Sauviat, les éclogites, roches métamorphiques, dérivent bien de gabbros de type banal, dont elles représentent un stade de transformation, sous l'influence du métamorphisme régional.

PÉTROGRAPHIE. — *Sur un nouveau type de lave néphélinitique dans les Montagnes de Goloubac (Serbie orientale).* Note de M. **Mirko Protitch** et Mme **Zora Soutchitch**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Il s'agit d'une roche filonienne noire, très dure, trouvée par l'un de nous, et appartenant à un type inconnu jusqu'à présent en Serbie orientale.

---

(1) *The ultrabasic rocks at Tovqussaq, West Greenland, Medd. om Greenland*, 1953, n° 4.

Elle recoupe en un filon de plusieurs mètres d'épaisseur les calcaires jurassiques des Montagnes de Goloubac. Sa direction est Nord-Est-Sud-Ouest en concordance avec une faille dans les terrains albo-cénomaniens. Au Sud-Est de Rakova Bara un basalte banal à olivine forme un filon encore plus important en rapport avec une autre faille dans les formations jurassiques. La faille est postérieure à l'Oligocène et antérieure au Miocène moyen.

L'examen microscopique (M. Protitch) de cette roche (premier filon) montre qu'elle contient de l'olivine ($2V = +86$ P. U.) et de l'augite titanifère en phénocristaux et plus fréquemment sous forme de microlites. Ces minéraux sont entourés de cristaux et de microlites de néphéline de dimensions variées, associés à de l'analcime, ainsi qu'à de rares cristaux d'un plagioclase à 50 % An maclé polysynthétiquement. La présence de l'analcime a été confirmée en attaquant ce minéral isotrope par l'acide chlorhydrique; par évaporation de la solution on a bien observé la formation de petits cubes de chlorure de sodium. Les minéraux accessoires sont : la titano-magnétite, l'apatite et de petits cristaux de chromite inclus dans l'olivine.

L'analyse chimique a fourni les résultats suivants : SiO_2 38,02, Al_2O_3 17, Fe_2O_3 8,01, FeO 4,23, MgO 8,02, CaO 11, Na_2O 5,05, K_2O 2,12, TiO_2 2,10, P_2O_5 traces, $H_2O \pm$ 3,04, MnO 1,10, SO_3, Cr_2O_3 0,30, total 99,99.

La composition minéralogique correspond à une *basanite néphélinique*, pauvre en feldspath. Cependant, le calcul de l'analyse chimique conduit aux paramètres III.(7) 8.(2) 3.4 $\{2''.2\ (3).2''.2\}$ accusant une nette prédominance des feldspathoïdes sur les feldspaths, fait qui ne se rencontre que dans les familles beaucoup plus mélanocrates que les basanites, notamment dans les ankaratrites et les néphélinites. En recherchant des analogies, nous avons pourtant trouvé dans le recueil d'analyse de H. S. Washington [1] deux roches nommées « Nephelinbasalt » et ayant les mêmes paramètres magmatiques (pour les coupholites). Ces roches provenant l'une de New Mexico, l'autre de Tasmanie ont été réétudiées par A. Lacroix qui les classe dans les étindites.

Il existe néanmoins une différence minéralogique entre ces roches et la nôtre, car les étindites ne contiennent pas de plagioclase. Notre roche réunit donc les caractères d'un type calcoalcalin [$r = (2)\ 3$; $s = 4$], mésocrate ($p' = 111$) et d'un type alcalin [$q = (7)\ 8$]. Nous lui donnerons le nom d'*étindite à plagioclase*.

---

(1) *U. S. Geological Survey*, *Profess. Paper*, **99**, Washington, 1917.

SÉDIMENTOLOGIE. — *Le rôle de la houle dans la dispersion des matériaux fins et ses conséquences concernant la sédimentation.* Note (*) de M. **Maurice Dreyfuss**, transmise par M. Pierre Pruvost.

De nombreux sédiments marins fins, aussi bien argileux que marneux ou calcaires, s'étendent avec homogénéité sur de très vastes espaces. Cette grande extension des dépôts ne semble pas avoir reçu jusqu'ici d'explication satisfaisante : la floculation des matériaux terrigènes colloïdaux devrait en effet entraîner leur localisation près du littoral et les résultats des observations et expérimentations sur les rivières et canaux, auxquelles on se réfère habituellement pour discuter des conditions de transport des éléments en suspension, ne permettent guère de concevoir l'étalement des matériaux, et notamment des argiles détritiques (1), dont témoignent les sédiments.

Dans un canal, la turbulence de l'eau, cause de la mise en suspension des éléments fins gisant sur le fond, apparaît brusquement au voisinage de ce dernier, et reste sensiblement constante dans toute l'épaisseur de la tranche d'eau. Il en résulte que la quantité de matériaux tenus en suspension varie en décroissant de façon exponentielle du fond vers la surface (2).

En mer, les courants engendrent également une zone turbulente près du fond; mais l'épaisseur de la tranche d'eau est telle, en général, que le mouvement s'amortit plus ou moins vers le haut. Ce mécanisme permet de concevoir le remaniement de sédiments déjà formés; mais, sauf parallèlement aux côtes ou si la profondeur est très faible, des transports en masse sur une grande distance paraissent peu probables.

En réalité, l'agitation des eaux marines diffère de celle des fleuves et des canaux par un caractère auquel il ne semble pas qu'on ait généralement prêté une attention suffisante; il existe en permanence, au voisinage de la surface, une autre zone turbulente, due à la houle et aux vagues. En ce qui concerne les vagues côtières (3), la turbulence intéresse en réalité toute la tranche d'eau jusqu'au fond, puisque la faible distance de celui-ci sous la surface est précisément la cause de leur formation à partir de la houle du large. Pour la houle, on peut admettre que la turbulence est maxima à la surface, et décroît vers le bas proportionnellement au rayon des cercles décrits par les molécules d'eau; la décroissance de la turbulence serait donc

(*) Séance du 18 juillet 1955.

(1) A. Rivière et L. Visse, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (6), 4, 1954, p. 467-474.

(2) H. Rouse, *Fluid mecanics for hydraulic engineer* 1938, p. 339 et suiv.

(3) *Cf.* Kuenen, *Marine geology*, 1950, p. 262.

exponentielle, et telle que le mouvement devienne pratiquement négligeable à une profondeur égale à la demi-longueur d'onde de la houle.

L'existence d'un maximum de turbulence à la surface des mers retarde beaucoup la chute des matériaux susceptibles de s'y trouver en suspension : elle facilite en effet leur dispersion vers le haut et dans le sens horizontal, au détriment de la dispersion vers le bas et de l'action de la gravité (4).

Cet état de fait serait sans conséquences pratiques si, contrairement à ce qui se passe pour les canaux, d'abondants matériaux ne parvenaient pas à la mer au voisinage de la surface des eaux.

Or l'expérience montre que les éléments fins arrachés à la côte sont entraînés vers le large par l'action des vagues (5). On peut penser qu'il en est de même pour les boues calcaires résultant de la destruction des récifs : leur dispersion horizontale et leur maintien en suspension pendant un temps assez considérable sont assurés grâce à la répartition particulière de la turbulence en mer.

Les apports terrigènes proprement dits sont amenés en mer par les fleuves, principalement lors des crues (6). La lenteur avec laquelle s'effectue le mélange des eaux douces avec l'eau salée plus dense retarde les phénomènes théoriquement prévus de floculation des colloïdes, et amène les matériaux au large (7), dans des régions où la turbulence de la houle ralentit leur chute.

D'abondants apports fins s'effectuent donc en mer au niveau de la surface des eaux, c'est-à-dire dans une zone où, grâce à la houle et aux vagues, la turbulence est maxima; les éléments sont ainsi maintenus en suspension assez longtemps pour que les déplacements en masse de l'eau (courants) assurent leur étalement sur de vastes territoires.

PALÉONTOLOGIE. — *Le gisement de Ternifine : Résultats des fouilles de* 1955 *et découverte de nouveaux restes d'*Atlanthropus. Note (*) de MM. **Camille Arambourg** et **Robert Hoffstetter**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Une nouvelle campagne de fouilles du gisement de Ternifine (Algérie) a été poursuivie par les auteurs au cours des mois de mai et juin 1955,

---

(4) *Cf.* Sverdrup, Johnson et Fleming. *The Oceans.*, 1946, p. 91 et suiv.

(5) L. Glangeaud, *Bull. Soc. géol. Fr.*, (5), **11**, 1941, p. 371-388.

(6) L. Glangeaud, *Loc. cit.*, (5) **8**, 1938, p. 599-630.

(7) On sait par exemple que, lors des crues du Congo, l'Océan est coloré en rouge jusqu'à plusieurs centaines de milles au large.

(*) Séance du 18 juillet 1955.

avec le concours de Mlle Signeux, de M. F. Ozansoy, ainsi que l'aide technique de MM. Richir et Sonilhac.

Les puissants moyens mécaniques du Service de l'Hydraulique d'Alger ont permis d'effectuer une coupe en profondeur de la partie inondée du gisement et d'en confirmer la structure et la genèse. Il a pu être constaté, notamment, qu'avant le remplissage de la cuvette lacustre par des sables d'origine artésienne des populations humanoïdes vivaient déjà aux abords de cette cuvette : on retrouve, en effet, incrustés dans l'épaisseur du fond argileux de celle-ci, une industrie lithique identique à celle des niveaux sableux, ainsi que certains restes osseux dont il sera question plus loin.

L'industrie lithique recueillie au cours de cette campagne est extrêmement abondante et, comme l'avaient montré les recherches de l'an dernier, se compose en majeure partie de bifaces et de hachereaux de type Chelles-Acheul II; mais un grand nombre de grands « racloirs » discoïdes y ont été également rencontrés et paraissent être l'une des caractéristiques de ce gisement.

De nouvelles précisions paléontologiques, confirmant et complétant les observations antérieures, ont pu être enregistrées. On sait que les animaux qui vivaient aux abords de la cuvette de Ternifine sont caractéristiques d'une faune de savane africaine tropicale. Aux éléments déjà connus et indiqués l'an dernier s'ajoutent quelques nouveautés dont les principales sont : parmi les Carnivores, le genre *Mellivora* et plusieurs Canidés, dont un de la taille du Loup, ainsi que divers Félidés; parmi les Rongeurs, le genre *Hystrix*, sans compter toute une microfaune de divers groupes; parmi les Primates, un grand Cynocéphale rappelant certaines formes géantes fossiles du Sud de l'Afrique, ainsi qu'un Cercopithéciné voisin des Macaques, et quelques autres restes incomplètement dégagés et à étudier. Enfin, parmi les Ruminants, plusieurs Antilopes d'affinités sud-africaines appartenant à divers genres.

En outre, la présence du *Machairodus*, ainsi que d'un Phacochère géant du groupe fossile de *Notochoerus*, a été confirmée, de même celle de formes rares, telles qu'une Girafe et de grands Bovinés représentant peut-être deux genres. Il faut y ajouter un crâne complet de *Camelus Thomasi* avec divers éléments squelettiques.

De nouveaux restes d'*Atlanthropus* ont été découverts également et ils comprennent principalement, avec d'assez nombreuses dents isolées des deux mâchoires, une troisième mandibule complète. Cette pièce a été découverte le 26 juin dans l'épaisseur de l'argile qui forme le fond de la cuvette; il s'agit vraisemblablement d'un sujet mâle dont les caractères *actuellement visibles* sont conformes à ceux des individus découverts l'an dernier. Mais la conservation de ce spécimen est encore meilleure. Tout l'os mandibulaire, en effet, est parfaitement intact et comporte les deux

branches montantes, dont l'une est certainement complète. La symphyse est remarquablement épaisse et fortement fuyante; quant à la denture, une partie au moins des séries jugales est conservée; les incisives paraissent manquantes; enfin une canine isolée, trouvée au contact, paraît appartenir au même individu.

Ce fossile complète heureusement les indications fournies par les pièces découvertes l'an dernier et sa situation, dans le fond argileux même de la cuvette, confirme l'homogénéité du gisement de Ternifine, ainsi que le laissaient déjà prévoir la faune et l'industrie recueillies dans les mêmes conditions.

PALÉONTOLOGIE. — *Sur l'âge pliocène de la faune des grottes du Lazaret (Sète, Hérault).* Note (*) de M. **Louis Thaler**, transmise par M. Pierre Pruvost.

Les remplissages ossifères découverts par P. Ellenberger sur la côte karstique de Sète étaient jusqu'à maintenant attribués au Villafrancien. Après une étude paléontologique portant essentiellement sur les Rongeurs, l'auteur précise que ces dépôts sont du Pliocène *sensu stricto*.

On sait que les dépôts de grotte du Lazaret, aux environs de Sète, ont fourni une abondante faune de Mammifères actuellement à l'étude. L'âge villafrancien de ces dépôts semblait résulter de la présence de *Mimomys pliocænicus*, considéré comme caractéristique de cet âge, accompagné de deux autres Rongeurs d'affinités plus actuelles appartenant aux genres *Apodemus* et *Eliomys*.

Cependant la présence dans ces dépôts de *Ruscinomys europaeus* Dep. que j'ai annoncée récemment jetait quelque doute sur cette attribution ([1]). *Ruscinomys* est en effet connu du Pliocène du Roussillon, seul autre gisement daté.

Depuis, l'étude de plusieurs autres Rongeurs permet d'affirmer que ces dépôts sont antérieurs au Villafrancien tel qu'il est connu à Perrier, Saint-Vallier, etc. et contemporains des couches de Perpignan. Ce sont :

1° *Stephanomys donnezani* Dep. — Ce Muridé très abondant à Sète, est connu du Pliocène du Roussillon et de la Bresse. C'est à ce genre qu'appartiennent les pièces antérieurement attribuées à *Apodemus*.

2° *Mimomys occitanus* nov. sp. — Ce Microtiné de Sète fut tout d'abord assimilé à *M. pliocænicus* Maj. Il présente en effet trois particularités qui l'apparentent aux *Mimomys* de ce groupe : 1° à la première molaire inférieure l'anticlinal externe qui suit le lobe antérieur est échancré au sommet

(*) Séance du 18 juillet 1955.

([1]) *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 1255.

par un sillon vertical; 2° le synclinal externe adjacent au lobe antérieur de cette même dent est divisé par un barrage qui détermine à partir d'un certain stade d'usure l'isolement d'un puiselet au centre de la dent; 3° le synclinal postéro-interne de la troisième molaire supérieure possède la même structure. La denture du *Mimomys* de Sète présente une trop grande variabilité individuelle pour qu'on puisse lui appliquer les critères habituels de détermination à l'intérieur de ce genre, en particulier ceux relatifs à la première molaire inférieure. L'hypsodontie, tendance évolutive constante dans la lignée *Mimomys-Arvicola*, est ici minimale, ce qui se manifeste en particulier par les deux caractères suivants : 1° l'apparition des racines est plus précoce que chez *M. pliocænicus* considéré jusqu'ici comme le plus primitif des *Mimomys*; 2° dans 10 cas sur 13 la troisième molaire supérieure porte trois racines, alors que chez tous les autres *Mimomys* connus elle n'en possède au maximum que deux. Le synclinal antéro-externe de cette dernière dent est divisé par un barrage de même type mais moins élevé que celui qui affecte son synclinal postéro-interne.

Diagnose. — Espèce à développement précoce des racines (moins hypsodonte que *M. pliocænicus*). La troisième molaire supérieure possède généralement trois racines et un barrage qui divise son synclinal antéro-externe.

3° *Eliomys intermedius* Friant *subsp., emend.* — L'étude des échantillons en ma possession conduit à attribuer une valeur spécifique distincte à ce Myoxidé décrit d'après une seule dent jugale.

Cricetus angustidens Dep. — L'insuffisance de la diagnose originale ne m'avait pas permis une détermination spécifique de ce Cricétiné (*Cricetus* sp. de ma dernière Note). S. Schaub qui a eu en mains les pièces du Pliocène de Perpignan, a bien voulu confirmer cette attribution.

En ce qui concerne l'Équidé dont une dent fut découverte par P. Ellenberger, G. Astre (*in litt.*) hésitait à l'attribuer à *Hipparion* ou à *Equus*. Je n'ai pu voir qu'une photographie de cette dent, mais son examen ne permet pas de douter qu'il s'agit du genre *Hipparion*.

Conclusion. — Après révision, aucun des fossiles de Sète ne peut être considéré comme spécifiquement quaternaire. Au contraire trois espèces ont été décrites par Depéret (1890) des couches lacustres du Pliocène roussillonnais : *Stephanomys donnezani*, *Ruscinomys europæus*, *Cricetus angustidens*. L'*Hipparion* (vraisemblablement *H. crassum*) se trouve parfaitement à sa place dans cette association. Des deux espèces restantes, l'une, *Mimomys occitanus*, appartient à un genre connu jusqu'alors du seul Quaternaire mais présente les caractères les plus primitifs de sa lignée, et l'autre, *Eliomys intermedius*, se sépare nettement de la faune quaternaire et actuelle. Nous sommes donc conduits à admettre que la faunule

de Sète est de même âge que celle du Roussillon, c'est-à-dire pliocène au sens strict.

Or, à notre connaissance, c'est la première fois, au moins en France, que l'on peut attribuer au Pliocène un remplissage de grotte. On était porté, suivant le cas habituel, à le dater du Quaternaire. Ceci doit nous engager à adopter un point de vue nouveau dans l'étude des remplissages karstiques, notamment dans le Midi de la France.

La présence, au niveau de la mer actuelle d'un dépôt de caverne pliocène suggère l'existence d'un cap sétois qui se serait affaissé après avoir dominé les rivages pliocènes. Les études stratigraphiques récentes de G. Denizot ([2]) à l'Est de Sète et de L. Feugueur ([3]) à l'Ouest ne contredisent pas cette hypothèse.

GÉOPHYSIQUE. — *Quelques mesures de déclinaison magnétique à Madagascar.* Note (*) de M. **Louis Cattala**, transmise par M. Henri Besairie.

Le présent travail a été motivé par la nécessité de remettre à jour la carte de la déclinaison à Madagascar basée sur les mesures du Père Colin, au début du siècle, de M. F. C. Brown (1920-1921), H. Besairie et A. Savornin (1935-1939) et de quelques mesures côtières plus récentes des Ingénieurs hydrographes et du Père Coze. Il a consisté surtout dans la réoccupation du réseau Besairie et de quelques points de Brown. Le développement des agglomérations avec toitures en tôle n'a pas permis de réoccuper certaines stations. Pour éviter cet inconvénient dans l'avenir, nous avons doublé la station Besairie d'une station nouvelle marquée par une borne en ciment et placée de préférence sur les aérodromes. Cette double série de mesures avait encore un autre avantage : celui de montrer que les mesures n'étaient pas faites sur des anomalies locales et représentent bien une valeur régionale de la déclinaison; une anomalie locale était à craindre pour un certain nombre de nos stations, malgré les précautions prises en établissant le programme, compte tenu de la géologie. Farafangana pouvait être particulièrement soupçonné, or les deux mesures de cette localité, distantes de 2500 à 3000 m ne diffèrent que d'une minute; un si faible gradient montre que la déclinaison, quoique anormalement forte, est plutôt une anomalie régionale que locale.

Les variations diurnes enregistrées à l'Observatoire de Tananarive, les jours de nos observations, ont été de peu d'importance.

([2]) *Le sous-sol du port de Sète*, 1949; *Le sous-sol de Frontignan*, 1950.

([3]) *Géologie profonde et hydrogéologie du Bas-Languedoc*, 1955.

(*) Séance du 4 juillet 1955.

Déclinaison magnétique à Madagascar.

Résumé des campagnes de mesures du R. P. Cattala 1954-1955, et comparaison avec le réseau H. Besairie 1936-1938. Classement dans l'ordre des latitudes croissantes. Les heures sont celles du 3ᵉ fuseau à l'est de Greenwich.

Station.	Longitude Est de Greenwich.	Latitude Sud.	Observateur.	Date.	Heure.	Déclinaison Ouest.	Variation annuelle moyenne.	Déclin po 195
Maintirano, Aérodrome	44°01′,3	18°02′,6	B	17- 1-38	9 30	8°07	7′,12	10°
			C	2-10-54	8 10	10 06		
Maintirano, Grand'Place	44 01,1	18 03,5	B	19- 1-38	11 00	8 57	3,23	9
			C	1-10-54	8 55	9 51		
Miandrivazo, Garde de Madagascar	45 27,5	19 31,3	B	18- 8-38	17 27	9 32	8,57	11
			C	26- 9-54	17 40	11 50		
Miandrivazo, Aérodrome	45 27,0	19 33,6	C	27- 9-54	17 00	11 54	–	11
Belo-sur-Tsiribihina, Aérodrome	44 33,0	19 41,0	B	17- 8-38	16 44	9 11	–	11
			C	5-10-54	8 55	11 39		
Belo-sur-Tsiribihina, Stat. Besairie	44 33,0	19 41,8	B	17- 8-38	9 54	9 23	8,13	11
			C	29- 9-54	17 50	11 34		
Belo-sur-Tsiribihina, Station C. I. W.	44 33,2	19 42,0	C	4-10-54	9 00	11 40	–	11
Antsirabe, Aérodrome	47 04,3	19 49,9	C	13- 4-55	9 30	12 42	–	12
Morondava, Aérodrome	44 19,1	20 16,5	C	9-10-54	6 40	12 27	–	12
Ambositra, Embranchement de Fandriana	47 15,2	20 28,8	C	14- 4-55	11 15	13 52	–	13
Ambositra, Hippodrome	47 14,8	20 32,6	B	3- 4-36	16 45	9 59	11,88	13
			C	14- 4-55	16 25	13 45		
Mananjary, Aérodrome	48 21,8	21 11,3	C	28- 4-55	8 15	13 54	–	13
Mananjary, Cimetière	48 21,4	21 12,5	B	20-11-37	14 40	10 45′,7	10,85	13
			C	27- 4-55	10 45	14 55		
Manja, Aérodrome	44 18,0	21 25,2	C	17-10-54	6 30	13 13	–	13
Manja, Grand'Place	44 19,9	21 25,7	B	23- 8-38	16 56	10 26	10,40	13
			C	16-10-54	17 25	13 14		
Fianarantsoa, PK 414	47 07,0	21 25,9	B	29- 8-38	15 30	11 10	10,10	13
			C	18- 4-55	14 40	13 58		
Fianarantsoa, Aérodrome	47 07,1	21 26,3	C	16- 4-55	8 50	13 51	–	13
Sahasinaka	47 49,7	21 48,3	B	1- 9-38	16 50	13 20	4,14	14
			C	26- 4-55	11 30	14 29		
Manakara, Aérodrome	48 00,9	22 06,9	C	25- 4-55	15 30	14 29	–	14
Zazafotsy	46 22,2	22 12,6	B	15-10-38	7 50	10 42	10,69	13
			C	19- 4-55	15 15	13 38,5		
Ihosy, Aérodrome	46 10,8	22 24,1	C	20- 4-55	16 50	13 37	–	13
Farafangana, Aérodrome	47 49,4	22 48,2	C	23- 4-55	8 50	18 37	–	18
Farafangana, C. I. W.	47 50,0	22 49,0	B	5- 9-38	10 40	15 43	10,41	18
			C	22- 4-55	14 00	18 36		
Betroka, Station Besairie	46 05,8	23 15,2	B	7- 9-38	15 09	11 51	12,88	15
			C	1-11-54	17 00	15 19		
Betroka, Aérodrome	46 07,7	23 15,4	C	2-11-54	7 20	15 34	–	15
Betroka, Place Iakora	46 05,8	23 15,9	C	2-11-54	16 15	15 17	–	15
Tuléar, C. I. W.	43 39,8	23 21,0	B	7-10-37	7 50	12 06	9,62	14
			C	21-10-54	8 05	14 50		
Tuléar, Aérodrome	43 43,7	23 23,0	C	23-10-54	7 55	14 56	–	14
Tuléar, Sarodrano	43 45,8	23 29,4	C	20-10-54	8 55	15 04	–	15
Ampanihy, Aérodrome	44 44,3	24 41,2	C	27-10-54	8 00	17 07	–	17
Fort-Dauphin, Aérodrome	46 56,8	25 01,6	C	30-10-54	7 00	17 38	–	17
Fort-Dauphin, Pilier méridien	46 59,6	25 02,1	B	17- 9-38	8 57	14 15	13,15	17
			C	30-10-54	17 10	17 47		
Beloha	45 02,9	25 09,7	B	3-10-37	15 30	13 00,5	13,21	16
			C	28-10-54	7 00	16 46		

OCÉANOGRAPHIE. — *Quelques composants de la matière organique de l'eau de mer littorale. Hélio-oxydation dans le milieu marin.* Note de M. **Paul Creac'h**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Par suite du brassage continuel des eaux de surface, l'action du rayonnement ultraviolet solaire [$\lambda > 2940$ Å sous la latitude Meudon ([1])] qui n'est possible que sur une très faible épaisseur, est cependant capable d'intéresser un volume considérable. Son action oxydante est donc susceptible de se manifester sinon sur la totalité, du moins sur une partie de la matière organique de l'eau de mer et, en particulier, sur les acides citrique et malique dont la présence vient d'être démontrée dans les eaux territoriales ([2]).

Afin d'identifier plus commodément les produits d'oxydation, on a commencé par soumettre au rayonnement d'une lampe à vapeur de mercure des solutions M/1000 d'acides citrique et malique dans l'eau de mer synthétique saturée d'air. Le verre des flacons était transparent aux radiations jusqu'à 3100 Å. Après 24 heures l'analyse révèle respectivement dans les flacons la présence d'acétone et d'acétaldéhyde. Une solution M/1000 de ces corps dans le même milieu est alors soumise au rayonnement. Il en fut de même ultérieurement pour les nouveaux produits décelés. En cas d'irradiation prolongée, le milieu était périodiquement saturé d'air.

C'est ainsi qu'on a pu successivement caractériser :

Ac. citrique → Acétone ↘↗ { Ac. acétique → Formol → { Ac. formique → $CO_2 + H_2O$ (*)
Formol → { $CO_2 + H_2O$ (*)
Ac. malique → Acétaldéhyde ↘ Acétoïne → Diacétyle (**)

(*) En eau de mer synthétique non bicarbonatée, tamponnée au borate.

(**) On n'a pas suivi l'évolution du diacétyle. Acétone, acide acétique et acide formique sont relativement plus résistants à l'hélio-oxydation que les autres corps.

Cet ensemble de composés fut alors recherché dans l'eau de mer du littoral atlantique selon le processus analytique suivant :

7 à 12 l. d'eau de mer fraîchement recueillie et filtrée sont additionnés de 0,4 g par litre d'acide succinique (pour obtenir un pH voisin de 4). On distille 1 l à la fois en recueillant les 30 premiers centimètres cubes. L'ensemble des têtes est redistillé; on conserve les 12 premiers centimètres cubes. Sur 4 cm³, on dose colorimétriquement l'acétaldéhyde selon Fromageot et P. Heitz ([3]); les 8 cm³ restants permettent d'évaluer iodométriquement l'acétone après purification préalable ([4]).

([1]) D. Berthelot et H. Gaudechon, *Comptes rendus*, 155, 1912, p. 831.

([2]) P. Creac'h, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 2551.

([3]) *Mikrochimica Acta*, 3, 1938, p. 52.

([4]) E. Peynaud, *Ann. Chim. Anal.*, 28, 1946, p. 128.

Le résidu des premières distillations, additionné de SO_4H_2 10 N à raison de 3 cm³/l est soumis à son tour à la distillation jusqu'à ce que l'importance de la masse cristalline déposée oblige à cesser l'opération. On entraîne ainsi la presque totalité des acides volatils et du formol.

Après neutralisation du distillat à l'eau de chaux, on pratique une nouvelle distillation aussi poussée que possible pour entraîner quantitativement le formol. Le résidu (quelques centimètres cubes de solution saline) est mis de côté.

Le distillat contenant le formol est additionné de 500 mg/l d'asparagine, tamponné à pH 9,0 et concentré sans perte ([5]) jusqu'au volume de 10 cm³ environ. Le pH étant amené à 1,8 à l'aide de SO_4H_2, le formol est alors entraîné par la vapeur d'eau et dosé par l'acide chromotropique.

Après dessiccation à l'étuve, les sels organiques sont repris par 10 cm³ ClH dilué. L'acide formique est dosé (sur 2 cm³) après réduction en formol par du magnésium selon la méthode de M. W. Grant ([6]). Un volume égal de solution non réduite sert de témoin.

Après traitement des 6 cm³ restant par SO_4Hg à 10 % et addition de SO_4Mg, on recueille l'acide acétique par distillation. L'acétone apparue par décomposition de l'acétate de Ca à 500° C avec un rendement de ± 8 % est dosée par iodométrie.

L'ensemble de ces corps, sauf l'acétaldéhyde qui disparaît en été par suite de sa volatilité, se retrouve dans chaque prélèvement d'eau de mer. Citons, à titre d'exemple :

Teneur de 1 l d'eau de mer en divers éléments organiques.
[Échantillon prélevé à Porspoder (Finistère) le 9 mai 1955].

	Molécules par litre.	Milligrammes par litre.		Molécules par litre.	Milligrammes par litre.
Acide citrique....	$0,13.10^{-7}$	0,025	Acétone.........	$3\ .10^{-7}$	0,0175
» malique....	$0,41.10^{-7}$	0,055	Acétaldéhyde.....	$1,89.10^{-7}$	0,008
» formique...	$1,47.10^{-5}$	0,68	Formol.........	$3\ .10^{-7}$	0,009
» acétique....	$4,33.10^{-6}$	0,26			

1° Il existe donc une bonne corrélation entre le résultat de l'irradiation oxydante des acides citrique et malique en milieu synthétique et celui de l'hélio-oxydation de l'eau de mer où l'acétoïne et le diacétyle n'ont encore pu, toutefois, être détectés.

2° Enrichie en acides citrique et malique, une eau de mer naturelle s'appauvrit en ces acides sous l'effet de l'irradiation tandis que l'ensemble des corps énumérés au précédent tableau augmente.

([5]) E. Peynaud, *Bull. Soc. Chim.*, 13, 1946, p. 685.
([6]) *Anal. Chem.*, 20, 1948, p. 267.

Une eau de mer prélevée le 5 avril à Arcachon, irradiée 22 jours au laboratoire, voit quadrupler son taux primitif en formol.

La présence du formol peut difficilement s'expliquer autrement que comme le résultat d'une hélio-oxydation.

PHYSIQUE DE LA HAUTE ATMOSPHÈRE. — *Nouvelle représentation de l'effet de longitude dans la couche ionosphérique* F_2. Note (*) de M. **Francis Delobeau**, transmise par M. Jean Cabannes.

La répartition sur le globe de l'ionisation de la couche F_2 laisse apparaître un fort effet de longitude (1) qui indique combien cette couche est sensible à la structure locale du champ magnétique terrestre. On peut admettre en première approximation que l'évolution de la couche F_2 en un lieu donné, ne dépend outre l'état du soleil que de deux paramètres couplés par le phénomène de marée : la distance zénithale et l'inclinaison magnétique (2). Il est alors d'usage de représenter l'effet de longitude sur le planisphère en divisant le monde en trois zones, E, I et W aux limites incertaines et déterminées soit à partir de coordonnées géomagnétiques théoriques (3) soit ce qui est plus précis à partir de l'allure réelle des isoclines (4).

Il semble préférable de rendre compte de l'effet en substituant au planisphère une carte obtenue en portant la latitude géographique selon l'axe des abscisses et l'inclinaison selon celui des ordonnées.

Si l'axe du barreau aimanté auquel on peut rapporter le champ terrestre et l'axe de rotation de la terre coïncidaient, tous les points du globe se trouveraient répartis le long de la courbe $\operatorname{tg} I = 2 \operatorname{tg} \lambda$ (courbe C_A de la figure). Du fait de la distorsion magnétique les latitudes magnétique θ et géographique λ sont liées par la relation

$$(1) \qquad \sin\theta = \cos\alpha \sin\lambda + \cos\lambda \sin\alpha \cos G,$$

α étant l'angle des deux axes précédents (soit $\sim 11°25'$) et G la longitude comptée à partir du méridien 68° W qui contient les pôles magnétiques.

Les quantités I, θ et λ sont donc reliées par l'équation

$$(2) \qquad \operatorname{tg} I = 2 \frac{\cos\alpha \sin\lambda + \cos\lambda \sin\alpha \cos G}{\sqrt{1 - [\cos\alpha \sin\lambda + \cos\lambda \sin\alpha \cos G]^2}}.$$

(*) Séance du 18 juillet 1955.

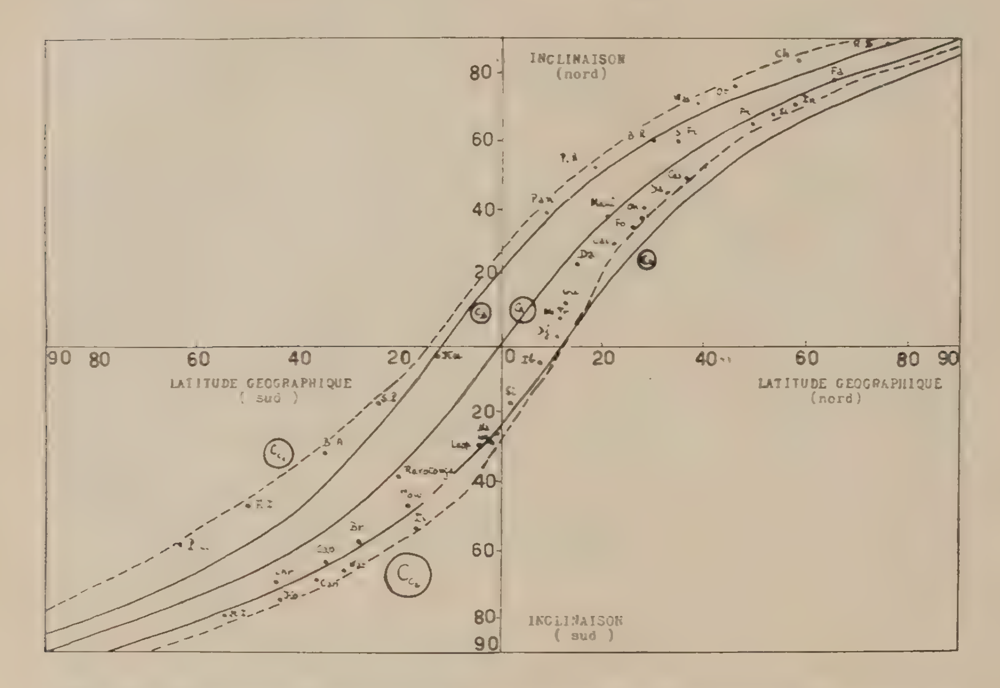
(1) E. V. Appleton, *Nature London*, 157, 1946, p. 691; *J. Atmos. Terrest. Phys.*, 1, 1950, p. 106.

(2) D. F. Martyn, *Proc. Roy. Soc.*, A, 189, 1947, p. 241; *Proc. Roy. Soc.*, A, 194, 1948, p. 445.

(3) D. K. Bailey, *Conference on Radio Propagation*, Washington, 1944.

(4) K. Rawer, *Comptes rendus*, 232, 1951, p. 98; *J. Atmos. Terrest. Phys.*, 3, 1953, p. 123.

Ainsi à chaque valeur de G correspond une courbe $g_G(I, \lambda)$ sensiblement parallèle à C_A, mais décalée en latitude et la courbe C_A est remplacée par une zone qui est limitée par deux courbes C_B telles que $\partial I/\partial\lambda = 0$ correspondant aux valeurs $G = 68°$ W et $G = 112°$ E, tandis que la courbe C_A se trouve rapportée aux latitudes 22° E et 158° W.



Du fait d'anomalies importantes par rapport à la distribution théorique qui précède, cette zone est remplacée à son tour par une nouvelle zone dont les limites sont figurées par les courbes C_c. Elle montre une forte dissymétrie entre les deux hémisphères.

On peut maintenant reporter sur cette carte les positions des stations ionosphériques actuellement en service. On constate que celles-ci sont pour la plupart situées au voisinage des courbes C_c notamment dans la zone intertropicale et qu'elles se succèdent en latitude dans un ordre qui n'est ni tout à fait l'ordre géographique, ni tout à fait l'ordre magnétique. Les stations américaines se groupent près de la courbe limite C_{c_1}, tandis que les stations d'Afrique et d'Asie sont au voisinage de C_{c_2}.

La figure montre également que certaines régions sont encore dépourvues de stations. Il n'existe notamment aucune station de latitude sud ayant une inclinaison nord. Or nous avons trouvé des effets saisonniers anormaux à Ibadan et Singapour qui sont dans la situation contraire.

Il est remarquable qu'à l'exception de Maui et de Rarotonga et des stations

nordiques, aucune station ne se trouve implantée sur C_1 ou dans son voisinage immédiat. Lorsque l'on transporte cette dernière courbe sur le planisphère on obtient deux courbes situées sur les deux grands océans Atlantique et Pacifique, ce qui explique cette absence; bien que certaines îles se prêteraient à des installations éventuelles. Il semble permis de penser en accord avec les résultats de Martyn que le comportement de la couche F_2 en de tels points soit plus simple qu'ailleurs.

On peut enfin noter que la présence des océans dans la partie centrale de la zone que nous avons définie n'est pas le fait du pur hasard, mais que ceux-ci ont une influence sur la structure du champ terrestre, ainsi que K. Rawer l'a déjà suggéré ([4]).

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence de la concentration ionique du milieu sur la germination des spores et la croissance des prothalles de Filicales en culture aseptique.* Note de M. **Henri Courbet**, présentée par M. Raoul Combes.

Le milieu de culture utilisé est celui de Knop dont le pH normal varie autour de 5,2. La valeur de ce pH est adaptée à 3,7 et à 3,2 dans certaines séries de cultures. Dans d'autres, elle est portée à 8,1. Les essais ont porté sur les Fougères suivantes :

Athyrium Filix-femina Roth, *Cystopteris fragilis* Bernh, *Osmunda regalis* L., *Polypodium vulgare* L., *Polypodium calcareum* Godr., *Polystichum Filix-mas* Roth, *Polystichum spinulosum* DC., *Pteridium aquilinum* (L.) Kühn, *Asplenium Nidus* L., *Gymnogramme sulfurea* Desv., *Nephrodium molle corymbiferum* (Sw.) R. Br., *Pteris longifolia* L. Les quatre dernières espèces sont exotiques et proviennent des serres du Jardin botanique de Nancy.

A pH 3,2, les spores des fougères exotiques n'ont pas germé. Les spores des autres espèces n'ont présenté qu'une germination très réduite. Quatre mois après l'ensemencement le tube germinatif sort à peine de la spore chez *Polystichum F. m.*; il ne comporte que quelques cellules chez *Athyrium F. f.*; chez *Polystichum spinulosum*, le prothalle n'est qu'un filament d'une vingtaine de cellules, portant trois rhizoïdes très courts (sa taille atteint 1,2 mm). Les autres spores ne manifestent pas plus d'activité sauf toutefois celles d'*Osmunda regalis* qui ont fourni des prothalles cordiformes de 4×4 mm dans les plus grandes dimensions.

A pH 3,7, les spores des fougères exotiques germent, mais les prothalles restent petits, filamenteux et souffreteux. Celles de *Gymnogramme sulfurea* produisent un tube germinatif où les chloroplastes sont peu nombreux,

tandis que les germinations d'*Asplenium Nidus* jaunissent et meurent. Même aspect pour les spores des deux autres fougères exotiques. Les prothalles formés par les spores des fougères indigènes ont plus belle allure.

Pour *Polystichum F. m.* le prothalle est d'une taille voisine de l'optimum ainsi que pour *Polystichum spinulosum*. Le prothalle d'*Athyrium F. f.* est semblable au type optimum mais réduit au tiers. Les mêmes faits sont à enregistrer pour toutes autres espèces sauf pour *Osmunda regalis* pour laquelle il n'y a pas de variation.

A pH 5,2 (c'est-à-dire dans du milieu de Knop normal), toutes les spores germent et les prothalles atteignent leur développement maximum.

A pH 7,6, la germination et la croissance restent identiques à celles obtenues dans le milieu à pH 5,2. Les gamétophytes de *Gymnogramme sulfurea* deviennent filamenteux.

A pH 8,1, les prothalles des fougères exotiques n'offrent que des dimensions très réduites et des formes filamenteuses. Les prothalles des fougères indigènes régressent également vers les formes trouvées dans les milieux à pH 3,7.

Nous n'avons pas cherché vers quelle limite supérieure du pH la germination des spores ne s'effectuait plus. Quelques essais à pH 9,3 avec les spores des fougères exotiques nous ont montré que cette alcalinité dépassait les possibilités de germination.

Dans la presque totalité des essais, là où les prothalles se sont développés suffisamment, le pH a été ramené à 5,2. Cette valeur est atteinte dans les trois premiers mois et persiste comme nous l'ont montré des mesures faites un an après l'ensemencement. Dans les solutions à pH 3,2, l'augmentation de la valeur du pH est en fonction directe de la taille du prothalle.

Ainsi les spores de *Polystichum F. m.* ayant à peine germé sont restées sans influence sur le pH initial. Celles de *Polystichum spinulosum* ont produit un tube germinatif d'une vingtaine de cellules et ont élevé le pH à 3,45. *Osmunda regalis* qui, seule, fournit de beaux prothalles, n'a amené le pH qu'à 3,4 au lieu de 5,2 qu'on espérait atteindre.

Il convient de rappeler que dans la solution de Knop, un précipité de phosphate se forme dès que pH 6,5 est atteint, et qu'il devient plus dense à mesure que les valeurs du pH augmentent. Dans les solutions à pH 8,1 le liquide décanté donne un pH 5,2 mais le précipité ne se dissout pas par agitation et conserve presque la valeur initiale de la solution : 7,8.

Osmunda regalis dès l'âge de 5 mois porte des organes sexuels. Les anthéridies sont placées sur le bord du prothalle et les archégones sur la

crête médiane, contrairement à ce que décrivit Gabriel Perrin [1]. Le fait d'avoir obtenu sans difficulté des cultures de cette fougère en milieu aseptique infirme également ce que disait cet auteur à propos de la nécessité d'un endophyte.

En conclusion, comme nous le faisait prévoir M[me] Hurel-Py [2], la germination des spores et la croissance des prothalles de Fougères peuvent se dérouler dans une gamme assez étendue de milieux à concentration ionique différente.

Dans l'ensemble le milieu de Knop dont le pH est voisin de 5,2 présente une concentration ionique optimum que les faits semblent démontrer puisque les différentes valeurs du pH (sauf pH 3,2) sont ramenées à ce chiffre par les cultures.

Seule des Fougères envisagées, *Osmunda regalis* semble s'accommoder assez facilement de toutes les variations.

PHYSIOLOGIE. — *Sur le mouvement des réserves glycogéniques musculaires consécutif à l'hépatectomie chez le Rat.* Note de MM. **Georges Dessaux** et **Henri Lemarchands**, présentée par M. Léon Binet.

A la suite de l'hépatectomie, on observe une diminution considérable de la réserve glycogénique de la musculature striée tandis que celle du myocarde ne change pas.

L'aptitude du cœur à utiliser l'acide lactique, en même temps que des glucides, comme source d'énergie, apparaît comme l'une des plus singulières des particularités biochimiques qui le distinguent du muscle strié. On n'observe de diminution de la réserve glycogénique du myocarde que dans des circonstances où le fonctionnement de ce muscle devient anormal, notamment dans l'état d'anoxie. Peu de travaux, cependant, permettent la comparaison, chez les mêmes sujets, du mouvement des réserves glucidiques dans les deux types de muscles, la plupart des recherches sur le métabolisme hydrocarboné du myocarde ayant été faites sur cœur isolé, ce qui, de surcroît, place l'organe dans des conditions extra-physiologiques. G. Evans [1] a montré qu'après une épreuve d'anoxie de longue durée le taux du glycogène cardiaque est considérablement diminué tandis que celui du glycogène musculaire reste sensiblement constant. Inver-

---

(1) *Thèse Doct. Sc. Nat.*, Paris, 1908, p. 68.
(2) *Rev. Gén. Bot.*, 57, 1950, p. 711.

(1) *J. Physiol.*, 82, 1934, p. 468.

sement, après un jeûne de 48 h, la réserve de glycogène du muscle strié a fortement diminué, alors que celle du myocarde ne subit pas de variations [Evans (1), Van Middlesworth et coll. (2)]. De plus, la confrontation des résultats obtenus, chez le Rat, par Bloom et coll. (3) sur le muscle gastrocnémien et par Cordier et Dessaux (4) sur le myocarde montre que les proportions de glycogène libre et lié sont du même ordre de grandeur pour les deux organes.

Dans le cadre d'études systématiques entreprises par l'un de nous (5) sur les effets de l'hépatectomie, nous avons étudié le comportement des réserves glycogéniques du muscle squelettique (quadriceps fémoral) et du muscle cardiaque chez des rats ayant subi une hépatectomie, c'est-à-dire ne présentant plus qu'une régulation très imparfaite de la glycémie et de la lactacidémie.

Nous utilisons des rats albinos mâles d'un poids moyen de 270 g. L'hépatectomie est réalisée en deux temps suivant une technique dérivée de celle de Kwok-Kew Cheng (6). Nous avons déterminé simultanément les niveaux des réserves glycogéniques et les taux du glucose et de l'acide lactique sanguins.

Les échantillons sont prélevés juste avant l'hépatectomie et, 2 h plus tard, au moment du sacrifice de l'animal. Les résultats des dosages sont rassemblés dans le tableau ci-après.

Nous avons procédé à quelques déterminations sur des sujets témoins et trouvé des valeurs du glycogène cardiaque (562 mg pour 100 g), du glycogène musculaire (485 mg pour 100 g), de la glycémie (1,13 g/l) et de la lactacidémie (276 mg/l) en accord avec les valeurs considérées comme normales.

L'hypoglycémie qui se manifeste aussitôt après l'hépatectomie s'accompagne, 2 h après l'ablation du foie, d'une diminution considérable de la réserve glycogénique de la musculature striée (45 % de la valeur normale), tandis que le niveau du glycogène cardiaque demeure pratiquement inchangé.

D'autre part, l'élévation importante du taux de la lactacidémie n'est pas suivie d'une augmentation de la réserve glycogénique du cœur.

---

(2) L. van Middlesworth, R. F. Kline et S. W. Britton, *Amer. J. Physiol.*, **140**, 1943, p. 474.

(3) W. L. Bloom, G. T. Lewis, M. Z. Schumpert et T. M. Chen, *J. Biol. Chem.*, **188**, 1951, p. 631.

(4) D. Cordier et G. Dessaux, *J. Physiol.*, **44**, 1952, p. 703.

(5) H. Hermann, H. Lemarchands et M. Tanche, *C. R. Soc. Biol.*, **148**, 1954, p. 1837.

(6) *Brit. J. exp. Path.*, **32**, 1951, p. 444.

L'acide lactique, qui est normalement utilisé par le myocarde comme source d'énergie, ne participe donc pas — au moins chez le rat sans foie — à la glycogénogénèse cardiaque.

		Avant hépatectomie.		Après hépatectomie.			
N°	Foie enlevé (%).	Glucose (g/l).	Acide lactique (mg/l).	Glucose (g/l).	Acide lactique (mg/l).	Glycogène (mg pour 100 g). Cœur.	Muscle.
08.......	74,6	1,40	–	0,39	–	643	162
12.......	76,4	1,16	–	–	–	326	364
19.......	83,8	1,25	–	0,47	–	440	255
21.......	72,0	1,48	–	–	–	544	137
22.......	68,0	1,99	–	0,54	–	633	244
23.......	75,0	1,71	–	0,51	–	298	210
27.......	83,1	1,32	–	0,81	–	478	206
29.......	75,4	–	234,5	–	625	–	287
34.......	84,3	1,07	103	0,71	559	–	283
39.......	69,1	–	114	0,80	285,5	–	266
32.......	83,0	1,09	228,5	–	814	–	240
46.......	76,9	–	300	–	1270	–	227
47.......	82,5	1,41	203	–	1093	472	276
50.......	90,0	1,49	229	–	657	485	220
52.......	82,0	–	410	–	953	520	226
53.......	91,3	1,10	172	–	656	492	232
M.......	79,3	1,29	221,6	0,60	768	485	240

HISTOPHYSIOLOGIE. — *Étude comparée d'un phénomène de neuro-sécrétion observé dans le cerveau des Néréidiens (Annélides Polychètes), au moment de la maturité génitale.* Note (*) de M. **Maurice Durchon** et M[lle] **Jacqueline Frézal**, transmise par M. Louis Fage.

L'étude de la neuro-sécrétion cervicale chez les Néréidiens a déjà attiré l'attention de plusieurs auteurs et notamment : B. Scharrer, Schaefer, Defretin (1).

(*) Séance du 18 juillet 1955.

(1) Un Mémoire de cet auteur (*Arch. Zool. exp. et gén.*, 92, II, 1955) paru au moment du dépôt de cette Note, apporte d'utiles précisions sur l'histochimie et la cytologie du cerveau des Néréidiens.

Récemment, l'un de nous, dans une Note publiée en collaboration avec G. Bobin [2], a décrit un aspect particulier de ces phénomènes dans le cerveau de *Perinereis cultrifera* Grube; chez cette espèce, et dans les deux sexes, au moment de la transformation hétéronéréidienne, concomitante de la maturité génitale, on constate le passage d'une abondante sécrétion dans le nerf XIV. Les grains de sécrétion, très fuchsinophiles, élaborés par les cellules neuro-sécrétrices (type *d* de Schaefer), du ganglion d'où est issu le nerf, se dirigent vers l'épiderme.

La question se posait de savoir si cette neurosécrétion était spéciale aux Heteronereis, ou si elle était corrélative de la maturité génitale, aussi bien chez les espèces sans épitoquie que chez les formes hétéronéréidiennes. Pour cette raison, nous avons examiné comparativement le cerveau de plusieurs Néréidiens. Nous avons choisi : *a.* des espèces se reproduisant sans épitoquie : *Nereis diversicolor* O. F. Müller, *Ceratonereis Costæ* Grube [3], la forme atoque méditerranéenne de *Perinereis cultrifera* Grube [3] et la forme hermaphrodite de *Platynereis Dumerilii* Audouin et M. Edwards; *b.* des espèces subissant la transformation hétéronéréidienne au moment de la maturité génitale : *Nereis succinea* Leuckart, *Perinereis Marionii* Audouin et M. Edwards; ces espèces ont des Heteronereis, dont seule la partie médiane est transformée.

Pour une espèce donnée, l'examen a porté sur les deux sexes, à divers moment de la maturation génitale et à maturité sexuelle. La méthode employée a été la suivante : après détermination du sexe et de l'état de maturité par examen microscopique du produit d'une ponction coelomique : fixation de la région prostomiale au Helly, postchromisation, inclusion celloïdine-paraffine et enfin coloration des coupes sériées (5 μ) par la fuchsine d'Altmann.

Les principaux résultats sont les suivants :

1° Chez toutes les espèces étudiées, on constate, au moment de la reproduction, le passage de gouttelettes de sécrétion dans le nerf XIV, depuis le ganglion jusqu'à l'épiderme sus-jacent;

2° Au cours de la maturation génitale, la sécrétion ganglionnaire est faible. Les produits de sécrétion restent localisés dans les cellules. Quelques gouttes peuvent passer dans le nerf, mais toujours en très petite quantité.

3° Il n'existe pas de différence notable dans l'intensité de ce phénomène neuro-sécréteur, entre mâles et femelles, pour une espèce donnée, à un moment donné de la croissance génitale.

---

(2) *Arch. Anat. micr. et de Morph. exp.*, 42, 1953, p. 112-126.

(3) M. Durchon, *Bull. Soc. Hist. Nat. Afrique du Nord*, 46, n° 5-6, 1955 (sous presse).

4° Une comparaison effectuée entre les espèces à épitoquie et celles qui, à maturité, ne présentent pas cette transformation, révèle d'importantes différences d'intensité sécrétoire. Chez les Heteronereis des deux sexes, les gouttelettes de sécrétion sont toujours très abondantes dans le ganglion; à maturité complète, elles passent dans l'épiderme, où elles occupent un large secteur. Chez les reproducteurs atoques, la sécrétion ganglionnaire, quoique toujours présente est beaucoup moins importante; corrélativement, la portion épidermique envahie par le produit sécrété est d'étendue restreinte.

Le polymorphisme présenté par *Perinereis cultrifera*, qui sur les côtes de la Manche et de l'Atlantique se reproduit à l'état hétéronéréidien et en Méditerranée en phase atoque dans la majorité des cas, permet à ce sujet d'utiles comparaisons chez une même espèce. L'examen comparatif de cerveaux d'individus des deux formes, pris à divers moments de la croissance sexuelle, montre que, dans les deux sexes, l'intensité sécrétoire est fonction du degré de maturation; elle est maxima lorsque la maturité sexuelle est atteinte; d'autre part les produits de sécrétion sont plus abondants chez les Heteronereis que chez les reproducteurs atoques.

Enfin, le cas de la forme hermaphrodite protérandre de *Platynereis Dumerilii* est intéressant à considérer; en effet, chez cette espèce, après une première phase sexuelle, mâle, des ovocytes tombent dans le coelome et l'animal termine sa vie comme femelle; cependant, des produits sexuels, mâles et femelles, peuvent coexister dans le coelome. Il n'y a donc pas de crise génitale marquée au cours de la vie de ces Néréidiens. Corrélativement, nous avons constaté que le passage de la sécrétion dans le nerf XIV est généralement très faible et d'intensité sensiblement invariable.

Cette étude comparative révèle donc, chez les Néréidiens, une homogénéité à la fois morphologique et physiologique du cerveau : le ganglion qui émet le nerf XIV, comporte, à côté des éléments ganglionnaires banaux, des cellules neuro-sécrétrices qui manifestent une activité maxima au moment de la reproduction; d'autre part, l'abondance des produits de sécrétion est fonction de l'ampleur de la crise génitale.

BIOLOGIE MARINE. — *Sur les déplacements de frontières biogéographiques intercotidales, observables en Espagne : situation en* 1954-1955. Note (*) de M. **Édouard Fischer-Piette**, transmise par M. Louis Fage.

On sait que lorsque l'on suit la côte depuis nos régions septentrionales (Bretagne) jusqu'au Portugal, on constate dans le fond du golfe de

(*) Séance du 18 juillet 1955.

Gascogne un caractère méridional très accusé, rappelant le Maroc ou les Canaries, mais qu'au-delà on voit reparaître un caractère septentrional rappelant la Bretagne, qui a son maximum en Galice avant de faire place à nouveau à l'aspect méridional (Sud du Portugal).

En 1949, voulant compléter nos connaissances sur le passage du caractère méridional basque au caractère septentrional galicien, l'auteur eut la surprise de constater des changements considérables par rapport aux quelques données antérieures, relatives à la fin du siècle précédent ou au début de ce siècle (Algues : Sauvageau, 1897; Mollusques : Hidalgo, 1916). On savait seulement que la frontière des deux domaines se trouvait quelque part entre la frontière française et San Vicente de la Barquera (première des stations étudiées par Sauvageau), vraisemblablement dans la région de Noja près Santander (interprétation de certaines données de Hidalgo). Or, en 1949, le domaine septentrional ne commençait plus que dans la région de Ribadeo, la frontière avait donc subit un déplacement d'Est en Ouest qui était, à coup sûr, de 200 km au moins, et, selon toute vraisemblance, de l'ordre de 300 km [1].

Ce déplacement étant constaté, il aurait fallu pouvoir surveiller l'évolution de la situation. Un accident l'empêcha longtemps, mais en hiver 1954-1955, il fut possible de retourner en Espagne, d'y réétudier les 31 stations de 1949 et d'y intercaler 22 stations nouvelles pour bien établir notre connaissance de la situation actuelle.

Il s'agissait d'abord de savoir si la situation observée en 1949 n'avait été qu'un état éphémère, dû à ce que cette année-là fut particulièrement sèche et ensoleillée. Or, cinq ans après, la situation antérieure n'était pas encore rétablie, au moins dans le fond du golfe de Gascogne. A San Vicente par exemple, où les comparaisons sont très instructives du fait de la description de Sauvageau, n'avaient toujours pas reparu les *Himanthalia*, les *Laminaria* de toutes sortes, les *Pelvetia*, et même la situation s'était encore aggravée par la disparition totale des *Fucus platycarpus* qui en 1949 y occupaient encore des surfaces étendues (cette espèce a disparu de bien d'autres localités du fond du golfe, depuis 1949).

Mais les examens de 1955 mirent cependant en évidence de nouveaux déplacements de frontière, surtout dans le secteur occidental, mais dont certains, s'étendant dans le secteur oriental au-delà de San Vicente, sont en contradiction apparente avec les faits concernant *Fucus platycarpus*.

Voici quelques-uns des changements constatés.

---

[1] Voir *Ann. Inst. Océanogr.*, **31**, p. 37-124 (sous presse).

Le plus étendu d'entre eux concerne le Lichen terrestre *Xanthoria parietina* L. En 1949 il n'avait été rencontré dans le domaine intercotidal qu'à Luarca et plus à l'Ouest (sauf présence locale à Pedernales). En 1955, il se rencontre tout au long de la côte d'Espagne (avec toutefois un aspect souffreteux en Biscaye), où il a donc conquis (ou, plus probablement, reconquis) 400 km de côtes. Une explication de ces changements sera proposée dans notre mémoire détaillé.

Le Lichen marin septentrional *Caloplaca marina* Weddell, en 1949, ne se rencontrait, comme le précédent, qu'à partir de Luarca, si bien que pour ces deux espèces se posait la question de savoir si leur absence à l'Est du massif ancien n'était pas due (comme dans la Baie de Seine) à des causes lithologiques. Il n'en est rien. En 1954-1955 il s'étendait (avec un caractère de plus en plus sporadique d'Ouest en Est) jusqu'à Castro-Urdiales : le déplacement de sa frontière de répartition a été de 275 km.

L'algue septentrionale *Fucus serratus* L. est aussi un des organismes qui font défaut sur la côte basque française. En Espagne, autrefois Sauvageau la trouvait dès San Vicente, « très fréquente » sur la côte même. En 1949 elle en avait disparu sauf dans l'estuaire où elle était stérile, elle ne fut trouvée sur la côte même qu'à partir de Gijon mais stérile encore, elle n'était fertile qu'à partir de Ribadeo; et sa taille était fort réduite, ne dépassant pas 15 cm à la station la plus favorable, Cangas de Foz.

En 1955 c'est encore à Cangas de Foz que s'observait son maximum de prospérité, mais avec une taille de 30 à 65 cm sur les mêmes rochers; sa fertilité s'étendait jusqu'à Gijon inclus, sa frontière de fertilité s'était donc déplacée vers l'Est de 110 km. Les populations stériles furent rencontrées jusqu'à Lastres sur la côte même, jusqu'à San Vicente en estuaire.

Le Mollusque septentrional *Purpura lapillus* L., qui fait presque totalement défaut sur la côte basque française, avait été cité par Hidalgo de très nombreuses localités à partir de Noja. En 1949 il était introuvable jusqu'à Ribadeo (sauf à Luarca, un petit exemplaire). Mais en 1955 on pouvait en récolter en nombre illimité à Luarca et à San Juan de La Arena (station non visitée en 1949), et il atteignait presque Gijon : quelques petits individus à Candas. Cette station, qui n'est pas forcément nouvelle (non visitée en 1949), est à 60 km de Luarca et 120 km de Ribadeo, mais elle est encore à 180 km de la frontière d'autrefois, Noja.

L'ampleur des phénomènes en cours, et les très grandes différences observables d'une espèce à une autre, montrent combien il importe de suivre maintenant régulièrement les événements, à partir des descriptions établies en 1954-1955.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Différenciation par leur teneur en isoleucine des hémoglobines alcalinorésistantes de l'Homme adulte et du nouveau-né.* Note de

M. **Yves Derrien** et Mme **Georgette Laurent**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

La fraction alcalinorésistante de l'oxyhémoglobine de sujets adultes normaux renferme 3,25 % d'isoleucine. Elle doit, à cet égard, être considérée comme distincte de l'hémoglobine fœtale dont la fraction alcalinorésistante ne contient que 1,94 % de cet acide aminé. La présence dans la carboxyhémoglobine d'une fraction alcalinorésistante, distincte des deux premières, est envisagée.

Le pigment respiratoire de l'Homme adulte (Hb A) renferme normalement une faible quantité d'hémoglobine dont la résistance à la dénaturation alcaline est comparable à celle du chromoprotéide fœtal (Hb F) (1). Cette similitude de caractère a conduit à admettre l'identité de ces hémoglobines et à considérer la présence de traces de la première (de 0,5 à 1,7 %) (2) dans le sang de l'adulte comme traduisant la persistance au cours de la vie extra-utérine d'une hémoglobinogénèse fœtale, latente chez le sujet normal, mais susceptible de réactivation dans divers états pathologiques ou génotypiques. En fait, le problème fondamental de l'identité ou de la diversité des hémoglobines résistantes à la dénaturation alcaline (R. D. A.) n'est pas résolu; il n'a, actuellement encore, fait l'objet que de recherches fragmentaires d'ordre physicochimiques (2) parmi lesquelles celles de R. Brinkman et J. H. P. Jonxis (3), paraissant établir une distinction nette entre la fraction R. D. A. de Hb A et Hb F, demeurent controversées.

De récents travaux (4), (5), (6) ayant établi que l'écart le plus caractéristique observé dans la composition en acides aminés des hémoglobines porte sur les taux d'isoleucine (0,32 % de Hb A et 1,83 % de Hb F) (6), nous nous sommes proposés de vérifier les conclusions de Brinkman et Jonxis par une étude comparée des teneurs en isoleucine des fractions alcalinorésistantes isolées de chromoprotéides d'adultes normaux et de nouveau-nés. Nous avons jugé utile d'étendre ces recherches aux dérivés

---

(1) F. Haurowitz, *Z. physiol. Chem.*, 186, 1930, p. 141.

(2) K. Singer, A. I. Chernoff et L. Singer, *Blood*, 6, 1951, p. 413 et 429.

(3) *J. Physiol.*, 85, 1935, p. 117.

(4) A. C. Van der Linden, *Thèse*, Amsterdam, 1949.

(5) A. Rossi-Fanelli, D. Cavallini et C. de Marco, *Boll. Soc. It. Biol. Sper.*, 30, 1954, p. 1005.

(6) P. C. Van der Schaaf et T. H. Huisman, *Biochim. Biophys. Acta*, 17, 1955, p. 81.

oxygénés et oxycarbonés de Hb A, les seconds renfermant toujours de deux à trois fois plus de pigments R. D. A. que les premiers ([7]).

Techniques. — Après isolement des chromoprotéides alcalinorésistants par dénaturation fractionnée d'oxy- et de carboxyhémoglobines d'adultes et de nouveau-nés (sang de cordon ombilical) effectué selon le mode opératoire antérieurement décrit ([8]), leur globine a été préparée selon Anson et Mirsky et soumise à une hydrolyse acide (HCl redistillé 6N) en tube scellé, à 120°, durant 6 h.

La teneur en isoleucine de ces globines a été déterminée par une nouvelle méthode de chromatographie quantitative ([9]) combinant les techniques de E. Work ([10]) et de M. Mortreuil et Y. Khouvine ([11]). La première permet la séparation de l'isoleucine, de la leucine et de la phénylalanine par chromatographie unidimensionnelle des hydrolysats sur papier en milieu alcool amylique tertiaire saturé d'eau et en atmosphère de diéthylamine. La seconde comporte la révélation des chromatogrammes par la ninhydrine, le découpage des taches, leur élution par une solution aqueuse de méthanol renfermant 0,1 % de chlorure de cadmium et le dosage spectrophotométrique ($\lambda = 505\ m\mu$) du complexe coloré formé. Appliquée au dosage de l'isoleucine, dans des conditions soigneusement standardisées, cette méthode fournit des résultats reproductibles à 5 % près.

Résultats. — Les moyennes des teneurs en isoleucine des globines étudiées, exprimées en gramme pour 100 g d'hémoglobine, sont consignées dans le tableau ci-joint.

Pigments étudiés.	Taux d'isoleucine.	
COHb totale d'adulte	0,34	0,32 (*)
Fract. R. D. A. de COHb d'adulte	1,9	—
Fract. R. D. A. d'HbO_2 d'adulte	3,25	—
Fract. R. D. A. de COHb de N.-N	1,94	1,83 (*)

(*) Données de Van der Schaaf et Huisman ([6]).

L'examen de ce dernier met en évidence les faits suivants :

1° L'ordre de grandeur de nos résultats expérimentaux concernant la COHb totale d'adulte et la fraction R. D. A. de COHb de nouveau-né est comparable à celui des données établies par Van der Schaaf et Huisman

([7]) Y. Derrien, G. Laurent et J. Roche, *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1934.

([8]) Y. Derrien, G. Laurent et M. Borgomano, *C. R. Soc. Biol.*, 148, 1954, p. 1101.

([9]) S. Lissitzky et G. Laurent, *Bull. Soc. Chim. biol.* (sous presse).

([10]) *Biochim. Biophys. Acta*, 3, 1949, p. 400.

([11]) *Bull. Soc. Chim. biol.*, 36, 1954, p. 425.

par chromatographie sur colonne de résine échangeuse d'ions, effectuée selon Stein et Moore.

2° La fraction R. D. A. de l'HbO_2 d'adulte est caractérisée par une teneur en isoleucine (3,25 %) très nettement supérieure à celle de la fraction alcalinorésistante du chromoprotéide de nouveau-né (1,94 %).

3° La transformation de l'oxyhémoglobine d'adulte ou son dérivé oxycarboné augmente de deux à trois fois le taux de sa fraction R. D. A. et abaisse de 3,25 à 1,9 % la proportion d'isoleucine contenue dans cette dernière. Il semble dès lors que l'on soit en droit d'admettre la présence de deux types distincts de chromoprotéides R. D. A. dans la COHb d'adulte : l'un de ceux-ci correspondrait à la fraction R. D. A. de l'oxyhémoglobine et l'autre à des pigments dont le dérivé oxycarboné serait seul alcalinorésistant. La teneur en isoleucine de ces derniers, calculée à partir des données expérimentales, serait de l'ordre de 1 à 1,3 %.

La séance est levée à 15 h 35 m.

L. B.